

N° d'ordre :
A.O.4529

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Madame INGA ROSSI

" ETUDE COMPAREE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DES VIBRATEURS
CD et CH DE QUELQUES HALOFORMES A L'ETAT GAZEUX ET EN
SOLUTION "

Soutenue le 26.6.70 devant la Commission d'examen

M. P. BARCHWITZ

Président

M. M. MAGAT

M. S. LEACH

M. L. GALATRY

M. C. HAEUSLER

} Examineurs

N° d'ordre :
A.O.4529

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Madame INGA ROSSI

" ETUDE COMPAREE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DES VIBRATEURS
CD et CH DE QUELQUES HALOFORMES A L'ETAT GAZEUX ET EN
SOLUTION "

Soutenue le 26.6.70 devant la Commission d'examen

M. P. BARCHEWITZ

Président

M. M. MAGAT

M. S. LEACH

M. L. GALATRY

M. C. HAEUSLER

Examineurs



Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire d'Infrarouge (Chimie Physique) de la Faculté des Sciences de PARIS que dirige Monsieur le Professeur P. BARCHEWITZ. Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour son aide et ses conseils constants.

Que Monsieur M. MAGAT, Professeur à la Faculté des Sciences d'ORSAY, veuille bien accepter mes respectueux remerciements pour avoir examiné ce travail.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur S. LEACH, Directeur de Recherches au CNRS, ainsi qu'à Monsieur L. GALATRY, Professeur à la Faculté des Sciences de BESANCON, pour l'intérêt bienveillant qu'ils ont porté à cette étude, en particulier en acceptant de faire partie de mon jury de Thèse.

Je dois beaucoup à Monsieur C. HAEUSLER, Maître de Conférences, pour l'attention généreuse avec laquelle il a dirigé ce travail. Ou'il veuille bien trouver ici l'assurance de ma reconnaissance et de ma sympathie.

Que Messieurs A. LEVY, Maître-Assistant et NGUYEN VAN Thanh, Chargé de Recherches, avec lesquels j'ai longtemps fait équipe et qui ont grandement contribué au succès de ce travail soient également chaleureusement remerciés.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551621_0007

Enfin, je ne saurais trop remercier mes autres camarades du Laboratoire - en particulier Monsieur J.P. BOUARNICH, Attaché de Recherches - pour l'aide quotidienne qu'ils m'ont apportée.

TABLE DES MATIERES

P.

1. INTRODUCTION.

7. CHAPITRE I - INSTRUMENTATION.

7. I-1 - Spectromètre à résolution relativement élevée.
8. I-2 - Spectromètre à résolution moyenne.

11. CHAPITRE II - METHODES DE MESURE.

11. II-1 - Etalonnage absolu et relatif des longueurs d'onde.
15. II-2 - Intensités intégrées A en phase vapeur et en solution.
15. II-2.1- Intensité A^{gaz} des bandes.
20. II-2.2- Intensité A^{solution} des bandes.
27. II-3 - Indice de réfraction des liquides.

31. CHAPITRE III - EFFETS DES INTERACTIONS MOLECULAIRES SUR LA POSITION DES
 CENTRES DE BANDE.

32. III-1 - Expression générale du déplacement de fréquence $\Delta\nu_{0 \rightarrow \nu}$
35. III-1.1 - Calcul de l'énergie E_{ν} .
38. III-1.2 - Expression du terme spectral G_{ν} .
44. III-1.3 - Expression du déplacement relatif de fréquence harmo-
 nique $\Delta\omega/\omega_e$.
46. III-2 - Expression du potentiel intermoléculaire U .
47. III-2.1 - Choix d'un potentiel d'induction.
52. III-2.2 - Détermination des coefficients $(\partial\mu/\partial q)_e$ et $(\partial^2\mu/\partial q^2)_e$.
54. III-2.3 - Choix d'un potentiel de dispersion.

P.

58. III-3 - Résultats expérimentaux.

61. III-4 - Discussion.

66. CHAPITRE IV - EFFETS DES INTERACTIONS MOLECULAIRES SUR LES INTENSITES

$$A_{\nu'' \rightarrow \nu'}^{\text{solution}}$$

67. IV-1 - Expression générale de l'intensité intégrée $A_{\nu'' \rightarrow \nu'}^{\text{gaz}}$.

71. IV-1.2- Contribution rotationnelle à l'intensité intégrée A^{gaz} .

76. IV-2 - Calcul de l'intensité intégrée A^{solution} .

79. IV-2.1- Calcul des coefficients $(\partial M / \partial q)_e$ et $(\partial^2 M / \partial q^2)_e$.

80. IV-2.2- Signification des coefficients $(\partial M / \partial q)_e$ et $(\partial^2 M / \partial q^2)_e$.

83. CHAPITRE V - EFFETS DES INTERACTIONS MOLECULAIRES SUR LE PROFIL DE BANDE

84. V-1 - Expression des fonctions de corrélation temporelle.

88. V-2 - Application aux spectres infrarouges des haloformes.

90. CONCLUSION.

NOTATIONS UTILISEES

ν	: fréquence (nombre d'onde en cm^{-1})
$\Delta\nu$	: déplacement de fréquence anharmonique
ω_e	: fréquence harmonique (en cm^{-1})
$I(\nu)$	: intensité du rayonnement
$\rho(\nu)$	: densité du rayonnement
$k(\nu)$	: coefficient d'absorption, rapporté à l'unité de longueur
$\alpha(\nu)$	: coefficient d'absorption, rapporté à l'unité du produit : concentration-longueur
A	: coefficient d'absorption intégrée (en cm.mole^{-1})
D, δ_ν	: fonction d'appareil, sa largeur à mi-hauteur
ϵ, n	: constante diélectrique et indice de réfraction
q	: coordonnée normale sans dimension
K_1	: constante de force
E_ν, ψ_ν	: énergie et fonction d'onde relatives au niveau de vibration ν
U	: énergie d'interaction soluté-solvant
μ	: moment dipolaire relatif à une molécule libre
m	: moment dipolaire pour une molécule subissant des interactions
α	: polarisabilité moyenne
χ^m, χ^e	: susceptibilité diamagnétique, susceptibilité diélectrique
f	: facteur d'ONSAGER
a	: rayon de la sphère d'action de la molécule en solution
E	: champ électrique d'origine électromagnétique
R	: champ de réaction électrique dû aux charges induites.

INTRODUCTION

Nous nous sommes proposé d'étudier les effets de solvant sur une molécule de soluté par spectrométrie infrarouge. Il est bien établi que l'action des molécules voisines d'une molécule donnée modifie le champ électromagnétique qui agit sur cette dernière. Les actions à courte distance modifient les niveaux d'énergie, les moments de transition et la durée de vie des états excités de la molécule en solution. Ces différents effets se traduisent dans le spectre d'absorption IR par un certain nombre de modifications pouvant être classées comme suit :

- le déplacement de fréquence d'absorption maximale ν_s des bandes par rapport à la fréquence ν^0 relative à l'état gazeux. Les fréquences ν_s se trouvent généralement abaissées et rarement augmentées par rapport à celle mesurée dans le spectre du gaz sous faible pression ;
- la variation de l'intensité intégrée A qui est définie comme l'intégrale du coefficient d'absorption sur toute l'étendue de la bande. La grandeur A est proportionnelle au carré du moment de transition ;
- la modification du profil et de la largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption. Le spectre de vibration-rotation d'une molécule polyatomique du type toupie symétrique à l'état gazeux, présente les trois branches P, Q, R caractéristiques de la structure rotationnelle du gaz. Dans le

spectre de cette même molécule en solution, on n'observe plus qu'une seule bande dont la forme est généralement dissymétrique. Du profil de bande, peuvent être déduits des renseignements relatifs à la rotation de la molécule de soluté au sein du solvant liquide.

De très nombreux travaux expérimentaux relatifs au déplacement de fréquence $\Delta\nu$ ont été effectués et diverses expressions du déplacement relatif anharmonique $\Delta\nu/\nu^0$ proposées pour la bande fondamentale des oscillateurs diatomiques. Les travaux expérimentaux ont en particulier porté sur l'étude des vibrations des groupes tels que $\text{XH}^{(1)}$, $\text{NH}^{(1)}$, $\text{CH}^{(2)}$ et $\text{OH}^{(3)}$. Récemment, quelques auteurs^(4,5) ont étudié l'importance des effets de solvant sur les bandes fondamentales et harmoniques des vibrateurs CH, NH et OH.

Par contre, les effets de solvant sur les intensités et les profils des bandes fondamentales ont donné lieu à un nombre plus restreint de travaux en particulier sur le plan expérimental^(6,7,8). Cela tient d'une part aux difficultés à effectuer avec une bonne précision les mesures d'intensité intégrée A , et, d'autre part, aux problèmes que soulève l'utilisation de solvants qui sont eux-mêmes plus ou moins absorbants.

Les interprétations théoriques des spectres IR des liquides ont jusqu'ici été orientées dans deux voies différentes. Dans un premier groupe de travaux les effets dynamiques des liquides sont négligés et la molécule active est supposée soumise à une perturbation indépendante du temps. Le solvant liquide, dans les théories anciennes, est considérée comme un dié-

lectrique continu comportant une cavité qui entoure la molécule de soluté^(9,10). Dans les théories plus récentes, le liquide est décrit d'une manière plus détaillée par l'introduction d'expressions décrivant les interactions moléculaires au point de vue microscopique^(11,12,13,14). Ces théories décrivent d'une manière satisfaisante les déplacements de fréquence et la modification de l'intensité A lors du passage de l'état gazeux à l'état dissous.

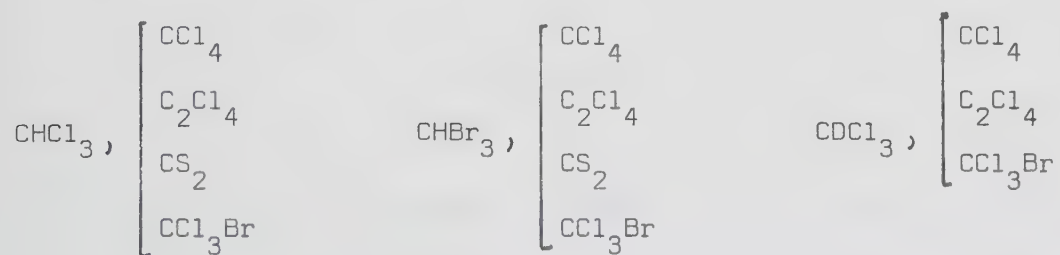
Dans un deuxième groupe de travaux, l'accent est mis sur l'effet dynamique de réorientations aléatoires de la molécule active dans le liquide^(15,16,17,18). Pour décrire la rotation, on suppose que la molécule en solution est soumise à une perturbation dépendante du temps. Du profil de bande, on déduit des renseignements sur la possibilité de mouvement de rotation de la molécule de soluté au sein du liquide.

Le but du présent travail est l'étude expérimentale des effets de solvants dans le cas des haloformes en solution dans quelques solvants transparents, polaires ou faiblement polaires. La molécule d'haloforme, polyatomique, peut en première approximation être assimilée à un simple dipôle oscillant $H - CX_3$, ce qui revient à négliger l'interaction des autres vibrateurs sur le vibrateur CH . En effet, la confrontation avec les prévisions théoriques est la plus commode dans le cas des molécules diatomiques.

Le premier chapitre est consacré à l'instrumentation. Nous décrirons les deux montages utilisés, les sources d'émission infrarouge et la détection du rayonnement. Nous définirons le pouvoir de résolution des spectromètres.

Le deuxième chapitre est relatif aux méthodes de mesures. Nous préciserons les méthodes d'étalonnage absolu et relatif des longueurs d'onde. Une méthode directe des mesures d'intensité intégrée d'une bande d'absorption infrarouge en phase gazeuse et en phase liquide sera indiquée.

Dans le chapitre III, nous étudierons les fréquences des bandes ν_1 et $2\nu_1$ des haloformes CHCl_3 et CHBr_3 et les fréquences des bandes ν_1 , $2\nu_1$ et $3\nu_1$ de CDCl_3 à l'état gazeux et en solution dans quatre solvants. Il s'agit des onze mélanges suivants :



Pour ces mélanges, seules les forces de VAN DER WAALS sont à considérer (forces d'induction et forces de dispersion). Nous pourrions alors mettre en évidence l'influence des diverses grandeurs macroscopiques et microscopiques du système sur le champ intermoléculaire, qui en solution perturbe les niveaux d'énergie vibrationnelle de la molécule de soluté.

Dans le chapitre IV, nous étudierons ces mêmes bandes au point de vue intensité intégrée A . A l'aide des valeurs de A^{gaz} , nous calculerons les coefficients du développement en série du moment dipolaire du vibreur CH à l'état gazeux. Ces coefficients sont nécessaires pour l'évaluation du potentiel d'interaction moléculaire. D'une manière analogue, nous déterminerons, à partir des valeurs de A^{solution} , les coefficients du moment dipolaire de la liaison CH en solution.

Dans le chapitre V, nous déduirons du profil de la bande la fonction de corrélation des molécules CHCl_3 et CHBr_3 à l'état gazeux et en solution dans les solvants CCl_4 et CS_2 .

REFERENCES

- (1) - M.L.JOSIEN, J.P. LEICKNAM, N. FUSON.- Bull.Soc.Chim. 188 (1958).
- (2) - N.S.BAYLISS, A.R.H. COLE, L.H. LITTLE.- Austral.J.Chem. 8,26 (1955).
- (3) - M.M. De MAINE.- Canad. J. Chem. 38, 1921 (1960).
- (4) - G. DUROCHER, C. SANDORFY.- J. Mol. Spectros. 22, 347 (1967).
- (5) - P.V. HUONG, M. PERROT, G. TURRELL.- J. Mol. Spectros. 28,341 (1968).
- (6) - W.G. ROTHSCHILD.- Molécules 1, 43 (1968).

- (7)- E. DERVIL, J. VINCENT-GEISSE.- J. Chim. Phys. 65, 1417 (1968).
- (8)- J.T. SHIMOZAWA, M.K. WILSON.- Spectrochim. Acta. 22, 1609 (1966).
- (9)- J. KIRKWOOD.- J. Chem. Phys. 2, 351 (1934).
- (10)- E. BAUER, M. MAGAT.- J. Phys. Rad. 9, 319 (1938).
- (11)-A.D. BUCKINGHAM.- Proc. Roy. Soc. A 248, 169 (1958).
- (12)- A.D. BUCKINGHAM.-Proc. Roy. Soc. A 255, 32 (1960).
- (13)- A.D. BUCKINGHAM.-Trans. Far. Soc. 56, 753 (1960).
- (14)- A.D.E. PULLIN.- Spectrochim. Acta. 13, 125 (1958).
- (15)- R.G. GORDON.- J. Chem. Phys. 38, 1724 (1963).
- (16)- R.G. GORDON.- J. Chem. Phys. 43, 1307 (1965).
- (17)- H. SHIMIZU.- J. Chem. Phys. 43, 2453 (1965).
- (18)- D. ROBERT, L. GALATRY.- Chem. Phys. Letters 1, 399 (1967).

CHAPITRE I

INSTRUMENTATION

I.1 - SPECTROMETRE A RESOLVANCE RELATIVEMENT ELEVEE.

Pour observer les raies de vibration-rotation des bandes $2\nu_1$ des molécules CHCl_3 et CHBr_3 à l'état gazeux, nous avons utilisé un spectromètre mis au point au laboratoire par C. HAEUSLER⁽¹⁾. Ce spectromètre a été conçu pour permettre l'étalonnage précis de la structure fine des bandes d'absorption situées dans le domaine spectral de l'infrarouge proche. La résolution $\nu/\Delta\nu$ de cet appareil atteint 75.000 à $1,7 \mu$.

Le montage optique représenté sur la figure 1 a été préconisé par CZERNY et TURNER⁽²⁾. Les deux miroirs sphériques aluminés M_1 et M_2 ont 1500 mm de distance focale. Les fentes F_1 et F_2 sont situées dans les plans focaux des deux miroirs. L'angle d'incidence des faisceaux sur l'axe optique a été choisi le plus faible possible afin de réduire les aberrations ; il est environ de 3° . Le réseau R a 600 traits/mm et un angle de miroitement de $48^\circ 36'$. Il fonctionne habituellement dans le premier ordre.

La source S_1 d'émission infrarouge est constituée par une lampe à filament de tungstène. Le flux lumineux est modulé à 125 Hertz. Le rayon-

nement sortant du spectromètre par la fente F_2 est détecté par une cellule photoconductive au sulfure de plomb refroidie à la glace carbonique. Le signal donné par la cellule D est amplifié et transmis à un enregistreur à double plume.

La résolution optimale de l'appareil a été déterminée en enregistrant une raie visible très fine pour une largeur de fente de l'ordre de 3×10^{-2} mm. En adoptant le critère de résolution de SPARROW⁽³⁾, on obtient $R \approx 75.000$. Rappelons brièvement que d'après ce critère, deux raies infiniment fines seront séparées lorsque le minimum d'intensité entre les deux raies aura juste disparu.

Pour les mesures d'intensité A la largeur équivalente des fentes atteint $0,15 \text{ cm}^{-1}$ à $1,7 \mu$, la fonction d'appareil D étant gaussienne.

I-2 - SPECTROMETRE A RESOLVANCE MOYENNE.

Pour l'étude des bandes relatives à l'état dissous d'une manière générale et de quelques bandes relatives à la phase gazeuse, nous disposons d'un spectromètre à réseau échellette utilisé dans un montage à simple passage du type PFUND (Fig. 2). Les fentes F_1 et F_2 sont respectivement aux foyers des miroirs M_1 et M_2 . Ceux-ci étant ainsi utilisés suivant leur axe, les déformations d'images se trouvent réduites. Les miroirs sphériques n'étant pas stigmatiques en leurs foyers, l'aberration sphérique existe. L'in-

convenient majeur de ce montage réside dans le fait que les miroirs plans M_3 et M_4 sont percés en leur centre, ce qui entraîne des pertes d'énergie assez importantes.

Le réseau a 240 traits/mm et fonctionne habituellement dans les ordres 1, 2 et 3. La source est un filament de NERNST alimentée par une tension stabilisée. Selon le domaine spectral exploré, les détecteurs sont des cellules photorésistantes, soit au sulfure de plomb (pour $\lambda < 3,5\mu$), soit au tellurure de plomb (pour $\lambda > 3,5 \mu$). Ces cellules sont refroidies respectivement à la température de la neige carbonique et à celle de l'azote liquide. A la précision de nos mesures près, l'amplificateur est linéaire, ainsi que l'ensemble de la chaîne amplification-détection.

Nous avons enregistré la raie d'émission de l'isotope ^{198}Hg à $1,53 \mu$ dans le deuxième ordre. La raie reproduite (Fig. 3) représente, selon toute vraisemblance la fonction d'appareil D dans le domaine spectral de 3μ à $3,5 \mu$. Cette fonction d'appareil apparaît comme étant sensiblement une fonction triangle. La largeur à mi-hauteur est de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ à 3000 cm^{-1} , de $1,0 \text{ cm}^{-1}$ à 6000 cm^{-1} . La résolution R est de l'ordre de 6.000 à 3.000 cm^{-1} .

Nous avons également travaillé à 2.200 cm^{-1} à 4.400 cm^{-1} et à 6.600 cm^{-1} . Nous avons modifié légèrement les fentes afin d'avoir des largeurs de fentes équivalentes de l'ordre de $0,5$, $1,0$ et $1,5 \text{ cm}^{-1}$ dans les trois domaines spectraux respectifs.

REFERENCES

- (1)- C. HAEUSLER.- Thèse d'Etat, Paris (1965).
- (2)- M. CZERNY, A.F. TURNER.- Z. Physik, 61, 792 (1930).
- (3)- C.M. SPARROW.- Astrophys. J. 44, 76 (1916).

CHAPITRE II

METHODES DE MESURE

II-1 - ETALONNAGE ABSOLU ET RELATIF DES LONGUEURS D'ONDE

Pour le spectromètre du type CZERNY-TURNER assez résolutif, la méthode d'étalonnage ABSOLU consiste à enregistrer simultanément le spectre d'absorption étudié et des repères équidistants en nombre d'onde. Ces repères permettent de situer la position des raies d'absorption par rapport à des raies d'émission étalon.

Les repères équidistants sont constitués par le spectre cannelé obtenu au moyen d'un étalon PEROT-FABRY fonctionnant dans le visible. L'anneau central d'interférence donné par l'étalon est concentré sur la partie inférieure de la fente d'entrée F_1 (Fig. 1). La lumière dispersée qui sort de la partie supérieure de la fente de sortie F_2 est détectée au moyen d'un photomultiplicateur.

La source étalon est un tube à vapeur de mercure ^{198}Hg , alimentée par un générateur H.F. Elle est maintenue à basse température par un courant d'air comprimé, refroidi par un mélange réfrigérant.

Sur l'une des entrées d'un millivoltmètre enregistreur à double entrée est appliquée une tension proportionnelle au courant anodique d'un photomultiplicateur d'électrons servant à détecter le système de franges produit par l'étalon PEROT-FABRY. Un inverseur permet d'appliquer sur l'autre entrée, soit une tension proportionnelle au signal donné par la cellule au sulfure de plomb, soit une tension proportionnelle au courant photoélectrique fourni par le photomultiplicateur utilisé pour la détection des raies étalon d'émission. L'étalonnage ABSOLU se fait en deux étapes. On enregistre d'abord le spectre cannelé et au moins deux raies étalon d'émission qui permettent de déterminer l'interfrange $\Delta\nu$ constant en nombre d'onde. On enregistre ensuite le spectre de vibration-rotation, le spectre cannelé et une raie étalon d'émission.

Le nombre d'onde de la raie d'absorption infrarouge transmise dans le premier ordre du réseau est donné par :

$$\nu_{IR} = \frac{\nu_E}{K} \pm (X \Delta\nu + \epsilon)$$

où ν_E est le nombre d'onde de la raie étalon visible prise dans le K^e ordre spectral du réseau, X le nombre de franges séparant la raie infrarouge de la raie étalon et ϵ l'excédent fractionnaire. La précision est de l'ordre de $1/100 \text{ cm}^{-1}$ sur le nombre d'onde des raies observées.

L'étalonnage RELATIF du domaine spectral en nombre d'onde se fait sur le spectrographe à résolution moyenne par la méthode de POGGEN-DORFF. Un miroir concave monté sur le support du réseau forme l'image

d'une fente lumineuse sur une règle graduée en demi-millimètres. Les déplacements du spot lumineux sur la règle sont ainsi des repères des positions du réseau que l'on inscrit sur le spectre en utilisant une plume auxiliaire fixée sur un enregistreur.

Les nombres d'onde des raies d'une bande inconnue d'une molécule sont alors obtenus à partir des nombres d'onde connus des bandes d'un gaz étalon. La précision dans la mesure du nombre d'onde est de l'ordre de $0,1 \text{ cm}^{-1}$.

On a repéré les bandes d'absorption des haloformes considérés par rapport aux raies de vibration-rotation des molécules suivantes :

à 2.300 cm^{-1} , $\text{CO}_2^{(1)}$

3.000 cm^{-1} , $\text{HCl}^{(2)}$

4.500 cm^{-1} , $\text{HI}^{(3)}$

6.000 cm^{-1} , $\text{CH}_4^{(4)}$

6.500 cm^{-1} , $\text{HI}^{(5)}$

REFERENCES

- (1)- IUPAC.- Tables of wavenumbers for the calibration of IR spectrometers
London Butterworths (1961).
- (2)- D.H. RANK, D.P. EASTMAN, B.S. RAO, T.A. WIGGINS.- J. Opt. Soc. Am.
52, 1 (1962).
- (3)- C. HAEUSLER, C. MEYER.- C.R. Acad. Sci. 259, 1067 (1964).
- (4)- K. FOX.- J. Mol. Spectros. 9, 381 (1962).
- (5)- C. HAEUSLER, NGUYEN-VAN-THANH, P. BARCHEWITZ.- J.Phys. 27, 289 (1963).

II-2 - INTENSITES INTEGREES A EN PHASE VAPEUR ET EN SOLUTION.

II-2.1 - Intensité A^{gaz} des bandes

- Généralités -

D'après la loi de LAMBERT, l'intensité lumineuse transmise par un échantillon gazeux $I_t(\nu)$ s'exprime en fonction de l'intensité incidente $I_o(\nu)$ par :

$$I_t(\nu) = I_o(\nu) \exp [- k(\nu) \ell] \quad (1)$$

La variation du coefficient d'absorption $k(\nu)$ en fonction de ν s'écrit sous la forme bien connue de LORENTZ quand les causes d'élargissement des raies sont dues aux collisions moléculaires. La largeur à mi-hauteur de cette courbe est désignée par 2γ .

Nous définirons la transmission $\eta(\nu)$ par la relation :

$$\eta(\nu) = \frac{I_t(\nu)}{I_o(\nu)} = \exp [- k(\nu) \ell] \quad (2)$$

et le coefficient d'absorption intégré C d'une raie par l'expression :

$$C = \int_{\nu_1}^{\nu_2} k(\nu) d\nu = \frac{1}{\ell} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \ln \left[\frac{I_o(\nu)}{I_t(\nu)} \right] d\nu \quad (3)$$

Dans nos conditions expérimentales C est proportionnel à la pression P de sorte que nous pouvons écrire :

$$C = A^{\text{gaz}} \cdot P$$

ce qui n'est pas nécessairement valable pour les pressions très élevées. La grandeur A , intensité intégrée, (c'est-à-dire le coefficient d'absorption intégré rapporté à l'unité de pression) que nous nous proposons d'évaluer, s'écrit donc :

$$A^{\text{gaz}} = \frac{1}{P \cdot \ell} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \ln \left[\frac{I_o(\nu)}{I_t(\nu)} \right] d\nu \quad (4)$$

ν_1 et ν_2 désignent les nombres d'onde qui délimitent l'étendue de la raie d'absorption. L'expression précédente suppose en particulier que la diffusion de la lumière par le gaz est négligeable.

L'intensité transmise observée $I'_t(\nu)$ est différente de $I_t(\nu)$ du fait des déformations qu'introduit le spectromètre ; $I'_t(\nu)$ est donnée par :

$$I'_t(\nu_i) = \int_{\nu_i - \Delta\nu}^{\nu_i + \Delta\nu} D(\nu - \nu_i) I_t(\nu) d\nu \quad (5)$$

où $D(\nu - \nu_i)$ est la fonction d'appareil de largeur à la base $2\Delta\nu$ et ν_i désigne le nombre d'onde qui correspond au maximum de la fonction D . (Dans le cas d'une fonction d'appareil gaussienne, $2\Delta\nu$ devient infini, et dans le cas d'une fonction d'appareil triangulaire, $2\Delta\nu$ vaut le double de la largeur à mi-hauteur).

L'expérience nous permet d'atteindre la valeur de la transmission apparente

$$\eta'(v_i) = \frac{I'_t(v_i)}{I'_o(v_i)} = \frac{\int_{v_i-\Delta v}^{v_i+\Delta v} D(v-v_i) I_t(v) dv}{\int_{v_i-\Delta v}^{v_i+\Delta v} D(v-v_i) I_o(v) dv} \quad (6)$$

Considérons maintenant la transmission apparente $\eta'(v)$. Si l'intensité de la lumière incidente $I_o(v)$ est constante dans l'intervalle spectral $2\Delta v$, l'intégrale s'écrit :

$$\eta'(v_i) = \frac{\int_{v_i-\Delta v}^{v_i+\Delta v} D(v-v_i) \exp[-k(v)l] dv}{\int_{v_i-\Delta v}^{v_i+\Delta v} D(v-v_i) dv} \quad (7)$$

KOSTKOWSKI et BASS⁽¹⁾ ont évalué numériquement cette intégrale pour une fonction d'appareil de GAUSS, et MONTIGNY⁽²⁾ l'a réalisé dans le cas d'une fonction d'appareil triangle.

Afin d'obtenir le coefficient d'absorption intégré C , des courbes facilement utilisables expriment la correction qu'il faut apporter à la valeur de C' , mesuré directement sur l'enregistrement d'une raie, en fonction des rapports $(I_t(v)/I_o(v))_{\max}$ et $\delta v/2\gamma$. Dans ce dernier rapport, δv représente la largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil.

Précisons que la quantité C' est obtenue en déterminant directement sur l'enregistrement d'une raie la transmission $\eta'(v)$, qui permet ensuite d'atteindre la valeur du coefficient d'absorption apparente $k'(v)$

et par conséquent celle de

$$C' = \int_{\nu_1}^{\nu_2} k'(\nu) d\nu$$

- Méthode de mesure adoptée -

Dans le présent travail, nous nous proposons de déterminer la quantité $A_i^{\text{gaz}} = C_i/P$ des raies d'absorption relatives aux bandes ν_1 et $2\nu_1$ des haloformes à l'état gazeux. Nous connaissons avec suffisamment de précision la fonction d'appareil D des deux spectromètres utilisés.

Pour le spectromètre du type CZERNY utilisé à $1,7 \mu$, la fonction D est gaussienne. La largeur à mi-hauteur $\delta\nu$ (déterminée en enregistrant une raie d'absorption de largeur très faible) est de 0.15 cm^{-1} , ce qui fournit pour les haloformes un rapport $\delta\nu/2\gamma$ de l'ordre de 0.5 , si nous adoptons 0.1 à 0.2 cm^{-1} par atmosphère pour ordre de grandeur de la demi-largeur à mi-hauteur collisionnelle des raies. Par conséquent, pour une raie la correction que l'on doit apporter à C'_i (donc à A'_i) mesuré directement, est alors selon KOSTKOWSKI et BASS de 5% par défaut. Or l'imprécision des mesures due au seul choix de la ligne de base peut atteindre facilement cet ordre de grandeur.

Par ailleurs, on admet que lorsqu'un spectre d'absorption de vibration-rotation, se présente comme un ensemble de raies bien séparées,

l'évaluation de A pour une bande entière s'obtient en faisant la somme des valeurs de A_i relatives à chaque raie. A la limite pour des raies rapprochées, explorées pour des pressions de gaz suffisamment élevées, le contour d'une bande ne manifeste plus la présence d'une structure de raies. La valeur de A pour la bande entière peut alors se mesurer directement sur l'enregistrement. La fonction d'appareil d'un spectromètre assez résolutif, même si elle est relativement large par rapport à une raie isolée, peut alors être considérée comme étroite par rapport au contour global de la bande dans laquelle la structure rotationnelle a disparu. De sorte que, valablement, on peut espérer obtenir par mesure directe une erreur relative de mesure plus faible sur cette bande totale que celle obtenue lors d'une mesure sur une raie isolée en ne considérant que l'effet de déformation dû à la fonction d'appareil. Dans les conditions de nos mesures effectuées sur les bandes ν_1 et $2\nu_1$ des haloformes, nous nous approchons de ce cas limite.

Afin d'évaluer par l'expérience, l'influence de la largeur $\delta\nu$ sur la valeur de A mesurée directement sur le spectre, nous avons effectué deux mesures d'intensité de la bande $2\nu_1$ du fluoroforme gazeux en utilisant les deux spectromètres ayant des fonctions d'appareil de largeur très différente. Dans un cas favorable à la mesure de A , nous avons utilisé le spectromètre du type CZERNY, où $\delta\nu$ est égal à 0.15 cm^{-1} à $1,7 \mu$ (la fonction d'appareil D étant gaussienne). Dans un autre cas, défavorable, nous avons utilisé le spectromètre du type PFUND, pour lequel $\delta\nu$ est égal à

$1,5 \text{ cm}^{-1}$ à $1,7 \mu$ (D étant une fonction triangle)-. Les deux mesures directes de A ne diffèrent que de quelques %. L'influence de la valeur de $\delta\nu$ sur celle de A est donc faible dans les conditions particulières de cette mesure (pression du gaz 760 Torr).

En adoptant des conditions expérimentales (essentiellement pression suffisamment élevée) favorables, nous pouvons appliquer la méthode directe pour la mesure de l'intensité A des bandes (CH) des molécules CDCl_3 , CHCl_3 et CHBr_3 .

Nous estimons l'imprécision de mesure sur A de l'ordre de 8 %. Nous exprimons les valeurs de A en cm.mole^{-1} .

II-2.2 - Intensité A^{solution} des bandes.

- Généralités -

Soit $I_t(\nu)$ l'intensité lumineuse monochromatique (idéale) transmise par l'échantillon dissous, l'intensité transmise apparente $I'_t(\nu)$ est différente de I_t , du fait des déformations qu'introduit le spectromètre.

La loi de BEER-LAMBERT (valable dans un domaine de concentration où les interactions entre molécules de soluté sont suffisamment faibles pour pouvoir être négligées) s'écrit :

$$I_t(\nu) = I_o(\nu) \exp [- \alpha(\nu).c.l] \quad (8)$$

et l'intensité intégrée A^{solution} est définie par la relation

$$A^{\text{solution}} = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \alpha(\nu) d\nu = \frac{1}{c \ell} \int_{\nu_1}^{\nu_2} L_n \left[\frac{I_o(\nu)}{I_t(\nu)} \right] d\nu \quad (9)$$

Il s'agit donc d'évaluer A à partir des grandeurs accessibles à l'expérience, soit $I_o'(\nu)$ et $I_t'(\nu)$.

L'expression précédente suppose en particulier que la diffusion et la réflexion de la lumière sont négligeables, ce qui n'est pas tout à fait le cas. Nous constatons qu'il existe toujours un décalage important (5 à 6 % entre le spectre du solvant pur et celui d'une solution de halo-forme, les deux spectres étant pris dans les mêmes conditions de réglage du spectromètre. L'écart augmente lorsque la longueur d'onde λ diminue ; cet écart est dû à la diffusion de la lumière par les molécules dissoutes ce qui rend parfois délicat le choix de la ligne de base représentant I_o' . Il importe donc d'étudier des solutions très diluées.

De plus, le bruit de fond dans le spectre empêche des mesures suffisamment étendues dans les ailes de la bande, de sorte qu'une correction d'ailes s'impose le plus souvent.

L'expérience nous permet donc d'atteindre une valeur de la transmission apparente $\eta'(\nu_1)$ et l'on se propose d'évaluer numériquement l'intégrale $\int_{\nu_1}^{\nu_2} \alpha(\nu) d\nu$ en se fixant certains paramètres.

Les méthodes de mesures les plus souvent utilisées à l'heure actuelle sont les suivantes :

A - Méthode de mesure directe de RAMSAY⁽³⁾

Cette méthode suppose que $\alpha(v)$ est une fonction de LORENTZ (la hauteur au maximum de la courbe correspondante est a/γ^2 et la largeur à mi-hauteur 2γ).

Les phénomènes de diffraction et d'aberration étant négligés, la fonction d'appareil est représentée par une fonction triangle de base égale à $2\Delta v$ ^(4,5).

η' a alors été évaluée par intégration numérique pour diverses valeurs de a, γ et Δv .

Les rapports

$$r = \frac{\text{Ln } (I_o/I_t)_{v_{\max}}}{\text{Ln } (I'_o/I'_t)_{v_{\max}}} \quad \text{et} \quad r' = \frac{2\gamma}{2\gamma'}$$

ont ensuite été évalués comme fonctions de $\text{Ln}[I'_o/I'_t]$ et de $\Delta v/2\gamma'$. On peut alors écrire A sous la forme

$$A = \frac{K}{c \ell} \text{Ln} \left[\frac{I'_o}{I'_t} \right]_{v_{\max}} 2\gamma'$$

avec $K = rr'$. K pouvant alors être tabulé en fonction de $\text{Ln}[I'_o/I'_t]$ et de $\Delta v/2\gamma'$. Le calcul de A est complété par l'évaluation de la contribution des ailes.

B - Méthode de WILSON et WELLS⁽⁶⁾

Cette méthode est basée sur l'utilisation de la grandeur

$$B' = A' \cdot c \cdot l = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \left\{ \ln \frac{\int_{\nu_i - \Delta\nu}^{\nu_i + \Delta\nu} D(\nu - \nu_i) I_o(\nu) d\nu}{\int_{\nu_i - \Delta\nu}^{\nu_i + \Delta\nu} D(\nu - \nu_i) I_t(\nu) d\nu} \right\} d\nu_i \quad (10)$$

Si $I_o(\nu)$ reste constant dans l'intervalle spectral $2\Delta\nu$ et si $\alpha(\nu)$ est sensiblement constant dans l'intervalle allant de $(\nu_i - \Delta\nu)$ à $(\nu_i + \Delta\nu)$, on montre⁽⁷⁾ que

$$\frac{\partial B'}{\partial (cl)} = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \alpha(\nu) d\nu = A$$

d'où la méthode de mesure.

On trace la courbe B' en fonction des valeurs du produit cl , la pente de cette courbe est égale à A . En fait, il résulte de l'expérience qu'il faut utiliser la pente au voisinage de l'origine, car c'est seulement pour de faibles absorptions que $\alpha(\nu)$ est sensiblement constant dans l'intervalle spectral $2\Delta\nu$.

Une variante consiste à tracer la courbe $A' = B'/cl$ en fonction du produit cl ; l'ordonnée à l'origine représente une bonne valeur de A .

Signalons enfin de nombreuses mises au point récentes d'une méthode de déconvolution dont⁽⁸⁾ ; mais une telle méthode nécessite de connaître avec suffisamment de précision la fonction d'appareil.

Ces méthodes sont donc dans l'ensemble d'un maniement long et délicat, soit qu'elles nécessitent l'étude de plusieurs spectres, soit qu'elles conduisent à des calculs laborieux.

C - Méthode utilisée dans le présent travail

Nous nous proposons d'étudier le cas d'une bande d'absorption symétrique ou non, explorée par une fonction d'appareil symétrique, quasi triangulaire. On montre que si le rapport $\Delta\nu/2\gamma' \leq 1/20$, une seule mesure d'intensité fournit une valeur de A^{solution} (et ceci sans effectuer de corrections) en excellent accord avec celles obtenues par les méthodes d'extrapolation.

Nous nous sommes proposés, en premier lieu, de vérifier la validité de notre méthode de mesure directe. Pour cela, nous avons effectué des mesures préliminaires relatives à une bande parfaitement symétrique d'une part, et d'une bande nettement dissymétrique d'autre part. La bande symétrique est celle due au vibreur CH du trichloréthylène, bande située à $3.084,6 \text{ cm}^{-1}$ lorsqu'on opère en solution dans le CCl_4 . Récemment, SHIMOZAWA et WILSON⁽⁹⁾ en ont déterminé l'intensité intégrée, par deux méthodes différentes en vue de la proposer comme étalon.

Les valeurs de A ainsi obtenues s'écartent de 4 %, alors que l'imprécision des mesures est estimée par les auteurs égale à 5 % ; ils trouvent $A = 1,723.10^6 \text{ cm.mole}^{-1}$ par la méthode de RAMSAY. Nous avons mesuré A directement et la valeur obtenue est de $1,781.10^6 \text{ cm.mole}^{-1}$ sans effectuer de corrections, car si nous avions opéré par la méthode de RAMSAY, la correction due à la largeur finie de la fente aurait été nulle. L'accord est excellent, puisque ces deux déterminations diffèrent de moins de 4 %. Nous avons également mesuré A pour la bande ν_1 très dissymétrique (l'absorption est plus prononcée du côté des fréquences élevées) de CHI_3 dans le CS_2 en fonction du produit cl , qui varie entre 2 et $6.10^{-6} \text{ mole.cm}^{-3}$. Cette bande est située $2.999.0 \text{ cm}^{-1}$.

Si l'on porte la quantité A' en fonction du produit cl , on peut constater que les différents points représentatifs se répartissent autour d'une droite horizontale. La valeur moyenne de A' est ainsi immédiatement obtenue (Fig. 4).

On voit que pour la plupart des points obtenus, l'écart à la valeur moyenne est inférieure à 3 % et pour deux points seulement il atteint à peine 6 %.

On peut donc dire que dans les conditions expérimentales qui ont été réalisées ($\Delta\nu/2\gamma \leq 1/20$), une seule mesure permettrait pratiquement d'atteindre la valeur de A^{solution} sans qu'aucune correction soit nécessaire ; ceci quelle que soit la forme de la bande étudiée. En fait, il

sera toujours plus indiquée d'effectuer un petit nombre de mesures à des épaisseurs différentes et d'en prendre la valeur moyenne.

Dans le présent travail, nous appliquons la méthode directe aux bandes parallèles ν_1 et $2\nu_1$ de CHCl_3 et CHBr_3 en solution dans le CCl_4 , C_2Cl_4 , CS_2 et CCl_3Br . Les bandes ν_1 , $2\nu_1$ et $3\nu_1$ de CDCl_3 sont étudiées en solution dans le CCl_4 , C_2Cl_4 et CCl_3Br .

REFERENCES

- (1)- H.J. KOSTKOWSKI, A. BASS.- J. Opt. Soc. Am. 46, 1060 (1956).
- (2)- P. MONTIGNY.- Spectrochim. Acta. 20, 1373 (1964).
- (3)- D.A. RAMSAY.- J. Am. Chem. Soc. 74, 72 (1952).
- (4)- D.M. DENNISON.- Phys. Rev. 31, 503 (1928).
- (5)- V.Z. WILLIAMS.- Rev. Sci. Instr. 19, 151 (1948).
- (6)- E.B. WILSON, A.J. WELLS.- J. Chem. Phys. 14, 578 (1946).
- A.H. THORNDIKE, A.J. WELLS, E.B. WILSON.- J. Chem. Phys. 15, 157 (1947).
- (7)- S.S. PENNER.- Quantitative molecular spectroscopy and gas emissivities.
ADDISON-WESLEY Publishing Company Inc., Reading, Mass. 1959.
- (8)- R.N. JONES, R. VENTAKATARAGHAVAN, J.V. HOPKINS.-
Spectrochim. Acta 23 A, 925 (1967).

II-3 - MESURE DE L'INDICE DE REFRACTION DES LIQUIDES PAR INTERFEROMETRIE DANS L'INFRAROUGE.

- Introduction -

De nombreuses mesures ont été effectuées dans la région spectrale allant de 2μ à 15μ concernant la variation de l'indice de réfraction le long d'une bande d'absorption. Moins connus sont les indices des liquides en dehors des bandes. Or la théorie de BUCKINGHAM⁽¹⁾ conduit à une relation entre les intensités d'un corps d'une part à l'état gazeux et d'autre part en solution, relation dans laquelle intervient l'indice du solvant liquide n . Dans divers travaux consacrés à la vérification de la relation reliant les grandeurs $A_{0 \rightarrow 1}^{\text{gaz}}$ et $A_{0 \rightarrow 1}^{\text{solution}}$, l'indice de réfraction obtenu pour la longueur d'onde de la raie jaune du sodium ($\lambda_D = 0,589\mu$) est alors utilisé, soit n_D . Or, l'indice mesuré dans le visible est un peu plus grand que celui mesuré dans l'infrarouge, de plus l'indice de réfraction est fonction de la température. Nous nous sommes proposés de mesurer l'indice des solvants envisagés vers 3.5μ à partir du spectre cannelé donné dans nos conditions habituelles de travail par un étalon PEROT-FABRY^(2 à 5).

- Principe de mesure -

L'étalon PEROT-FABRY qui est placé devant la fente d'entrée du spectrographe du type commercial (BECKMANN IR 7) est éclairé en lumière

faiblement convergente. L'étalon PEROT-FABRY est constitué par deux lames en fluorine. Celles-ci ont été traitées au germanium afin d'améliorer le contraste des franges. Le germanium possède un indice de réfraction élevé et un indice d'extinction pratiquement nul. Etant donné la précision recherchée (1 % relatif) de nos mesures, nous négligeons le changement de phase lors de la réflexion. L'épaisseur de la couche de germanium est telle que la transmission d'une lame traitée est de l'ordre de 50 % de celle de la lame nue. La cale en étain est d'épaisseur environ 100 μ . Deux trous percés dans les lames munies d'aiguilles de seringues permettent de remplir l'étalon de liquide.

La longueur d'onde λ est reliée à l'indice n_λ par la relation suivante :

$$2n_\lambda e \cos i = K.\lambda \quad (1)$$

avec e : épaisseur de la cuve

i : angle moyen d'incidence

K : ordre d'interférence.

On détermine tout d'abord la grandeur $e \cos i$ à l'aide des franges obtenues avec la cuve vide. L'indice de l'air étant constant dans le domaine spectral utilisé allant de 3,3 à 4 μ , nous pouvons admettre que pour les interférences constructives, relatives aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 , l'on a :

$$2 n_{\text{air}} e \cos i = K_1 \lambda_1 = (K_1 + \Delta K) \lambda_2$$

ΔK désigne le nombre de franges entre les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 .

Il vient :

$$e \cos i = \frac{\Delta K \lambda_1 \lambda_2}{2 n_{\text{air}} (\lambda_1 - \lambda_2)} \quad (2)$$

Nous avons pris n_{air} égal à la valeur publiée par EDLEN⁽⁶⁾, soit 1,0003.

Le spectre cannelé obtenu avec l'étalon rempli de solvant (Fig. 5) permet de déterminer une valeur moyenne de n_λ du solvant en utilisant l'équation (2), dans laquelle intervient maintenant n_{solvant} . La précision dans la mesure de l'indice est environ un centième. Nous avons déterminé n_λ pour les composés suivants : CCl_4 , C_2Cl_4 , CS_2 et CCl_3Br . Certaines valeurs de n_λ pour CCl_4 et CS_2 obtenues par la même méthode ont été signalées dans la littérature⁽⁴⁾. Nos valeurs s'écartent de quelques pour cents des n_D . Nous avons obtenu les valeurs suivantes pour n vers 3 - 4 μ .

pour CCl_4 : 1,44₃

pour C_2Cl_4 : 1,47₆

pour CS_2 : 1,58₆

pour CCl_3Br : 1,47₃

REFERENCES

- (1)- A.D. BUCKINGHAM.- 3 articles cités (Cf. p. 6)
- (2)- J. VINCENT-GEISSE, J. LECOMTE.- C.R. Acad. Sci. 244, 577 (1957).
- (3)- R.E. KAGARISE, J.W. MAYFIELD.- J.Opt.Soc.Am. 48, 430 (1958).
- (4)- R.E. KAGARISE.- J. Opt. Soc. Am. 50, 36 (1960).
- (5)- R.E. KAGARISE.- J. Opt. Soc. Am. 51, 830 (1961).
- (6)- B. EDLÉN.- Metrologia 2, 71 (1966).

CHAPITRE III

EFFETS DES INTERACTIONS MOLECULAIRES SUR LA POSITION
DES CENTRES DE BANDES.

Dans le cadre général de travaux consacrés à l'étude des interactions moléculaires entre soluté et solvant, nous avons été conduits à analyser le spectre d'infrarouge (i.r) de molécules de soluté, d'une part à l'état gazeux et d'autre part, à l'état dissous. En effet, les théories relatives aux effets de solvant relient d'une part les centres de bandes ν_{gaz}^0 et ν_{solution} , d'autre part les intensités intégrées A_{gaz} et A_{solution} .

Dans le présent travail, nous nous proposons d'étudier les bandes fondamentales ν_1 et première harmonique $2\nu_1$ des haloformes CHCl_3 et CHBr_3 , les bandes fondamentales ν_1 , première et deuxième harmoniques $2\nu_1$ et $3\nu_1$ de deutérochloroforme CDCl_3 , à l'état gazeux et à l'état dissous.

A partir des déplacements de fréquence observé $\Delta\nu_{0 \rightarrow \nu}$, on calcule le déplacement harmonique de fréquence $\Delta\omega$, caractéristique du système soluté-solvant étudié. Nous allons tout d'abord évaluer l'expression de $\Delta\nu_{0 \rightarrow \nu}$, ensuite nous en déduirons celle de $\Delta\omega$.

La théorie de BUCKINGHAM^(1,2,3), relative aux effets de solvant sur les fréquences de vibration des molécules diatomiques, prévoit que le déplacement $\Delta\nu$ de fréquence, dû au solvant, est proportionnel au nombre quantique v de vibration du niveau excité, en supposant que la constante d'anharmonicité mécanique du soluté à l'état dissous est la même que celle à l'état gazeux.

Mais récemment, plusieurs auteurs^(4,5) ont montré que pour certains vibreurs XH, la constante d'anharmonicité dépend en fait de la nature du solvant.

Il s'agit, dans le présent travail, de vérifier les relations obtenues par BUCKINGHAM et d'en déterminer les limites de validité dans le cas des vibreurs CD et CH.

III-1 - EXPRESSION GENERALE DES DEPLACEMENTS DE FREQUENCE $\Delta\nu_{0 \rightarrow v}$

Pour une molécule diatomique à l'état GAZEUX, l'hamiltonien de vibration peut se mettre sous la forme :

$$H_V = H_V^{(0)} + H_V^{(a)}$$

L'hamiltonien $H_V^{(0)}$, relatif à l'oscillateur harmonique⁽⁶⁾ s'écrit :

$$H_V^{(0)} = hc \frac{\omega_e}{2} \left(\frac{p^2}{2} + q^2 \right) \quad (1)$$

où ω_e est la fréquence harmonique exprimée en cm^{-1} ,

q la coordonnée normale sans dimension est définie par :

$$q = \left(\frac{\omega_e}{2 B_e} \right)^{1/2} \cdot \frac{(r - r_e)}{r_e}$$

Dans cette dernière équation B_e est la constante rotationnelle, $(r - r_e)/r_e$ la variation relative des déplacements d'atomes par rapport à leur position d'équilibre r_e .

$\dot{q}$ est la dérivée de q par rapport au temps

p est défini par : $p = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}}$

T désigne l'énergie cinétique de la molécule.

$H_V^{(a)}$ l'hamiltonien perturbateur peut s'écrire :

$$H_V^{(a)} = H_V - H_V^{(0)} = K_3 q^3 + K_4 q^4 + \dots K_n q^n + \dots$$

Les termes $K_3 q^3$, $K_4 q^4$, ..., qui résultent de l'anharmonicité mécanique de la vibration considérée sont infiniment petits les uns par rapport aux autres, de sorte que l'on a :

$$hc \frac{\omega_e}{2} q^2 \gg K_3 q^3 \gg K_4 q^4 \dots \gg K_{n-1} q^{n-1} \gg K_n q^n \gg \dots$$

Quand la molécule diatomique se trouve à l'état DISSOUS, il faut tenir compte de l'énergie d'interaction U entre la molécule de soluté

et le solvant. L'énergie U peut être exprimée en fonction de certaines grandeurs moléculaires du soluté et des grandeurs macroscopiques du solvant. On suppose alors que la molécule de soluté occupe une position moyenne, voisine du centre d'une cavité sphérique de dimension moléculaire creusée dans le solvant, qui est considéré comme un diélectrique continu.

BUCKINGHAM⁽¹⁾ exprime l'énergie intermoléculaire U comme une fonction de deux variables τ et q :

$$U_{(\tau,q)} = U_{e(\tau)} + \frac{1}{1!} \left[\frac{\partial U_{(\tau)}}{\partial q} \right]_e q + \frac{1}{2!} \left[\frac{\partial^2 U_{(\tau)}}{\partial q^2} \right]_e q^2 + \dots + \frac{1}{n!} \left[\frac{\partial^n U_{(\tau)}}{\partial q^n} \right]_e q^n + \dots \quad (2)$$

τ représente l'ensemble des variables qui permettent de fixer la position et l'orientation de la molécule de soluté dans la cavité.

Le calcul rigoureux de la fonction $U_{(\tau,q)}$ étant très laborieux, on se propose d'explicitier U seulement en fonction de la coordonnée normale q . Ceci revient à raisonner sur une valeur moyenne de la variable τ .

L'hamiltonien de vibration de la molécule à l'état dissous s'écrit alors :

$$H_V = H_V^{(0)} + H_V^{(a)} + U$$

En considérant $(H_V^{(a)} + U)$ comme une perturbation infiniment petite devant $H_V^{(0)}$, on obtient par la méthode des perturbations les valeurs de l'é-

nergie vibrationnelle jusqu'à l'ordre n pour la molécule en solution.

III-1.1 - Calcul de l'énergie E_V .

L'hamiltonien de vibration pour l'oscillateur anharmonique peut se mettre sous la forme :

$$H_V = H_V^{(0)} + \lambda H_V^{(1)} + \lambda^2 H_V^{(2)} + \dots + \lambda^n H_V^{(n)} + \dots$$

où le coefficient λ est un paramètre ne définissant que l'ordre de grandeur des différents termes $H_V^{(1)}$, $H_V^{(2)}$, $H_V^{(3)}$, $H_V^{(4)}$, ..., des hamiltoniens perturbateurs par rapport à l'hamiltonien $H_V^{(0)}$ d'ordre zéro. L'équation de SCHRÖDINGER relative à l'oscillateur anharmonique s'écrit :

$$H_V \psi_V = [H_V^{(0)} + \lambda H_V^{(1)} + \lambda^2 H_V^{(2)} \dots] \psi_V = E_V \psi_V \quad (3)$$

Les fonctions propres sont données par :

$$\psi_V = \psi_V^{(0)} + \lambda \psi_V^{(1)} + \lambda^2 \psi_V^{(2)} + \dots + \lambda^n \psi_V^{(n)}$$

avec :

$$\psi_V^{(1)} = \sum_{k \neq V} \alpha_k \psi_V^{(0)}$$

$$\psi_V^{(2)} = \sum_{\ell \neq V} \beta_\ell \psi_\ell^{(0)}$$

$$\psi_V^{(3)} = \sum_{m \neq V} \gamma_m \psi_m^{(0)}$$

Le coefficient α_k vaut

$$\frac{\langle v | H_V^{(1)} | k \rangle}{E_V^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

Le coefficient β_ℓ est donné par :

$$\beta_\ell = \frac{\langle v | H_V^{(2)} | \ell \rangle}{E_V^{(0)} - E_\ell^{(0)}} + \sum_{k \neq v} \frac{\langle v | H_V^{(1)} | k \rangle \langle k | H_V^{(1)} | \ell \rangle}{(E_V^{(0)} - E_k^{(0)})(E_V^{(0)} - E_\ell^{(0)})} - \frac{\langle v | H_V^{(1)} | \ell \rangle \langle \ell | H_V^{(1)} | v \rangle}{(E_V^{(0)} - E_\ell^{(0)})^2}$$

Le coefficient γ_m est défini par :

$$\begin{aligned} \gamma_m = & \frac{\langle v | H_V^{(3)} | m \rangle}{E_V^{(0)} - E_m^{(0)}} + \sum_{k \neq v} \frac{\langle v | H_V^{(1)} | k \rangle \langle k | H_V^{(2)} | m \rangle}{(E_V^{(0)} - E_k^{(0)})(E_V^{(0)} - E_m^{(0)})} \\ & - \frac{\langle v | H_V^{(1)} | m \rangle \langle v | H_V^{(2)} | v \rangle}{(E_V^{(0)} - E_m^{(0)})^2} - \sum_{k \neq v} \frac{(\langle v | H_V^{(1)} | k \rangle)^2 \langle v | H_V^{(1)} | m \rangle}{(E_V^{(0)} - E_m^{(0)})^2 (E_V^{(0)} - E_k^{(0)})} \\ & + \sum_{\ell \neq v} \frac{\langle v | H_V^{(2)} | \ell \rangle \langle \ell | H_V^{(1)} | m \rangle}{(E_V^{(0)} - E_\ell^{(0)})(E_V^{(0)} - E_m^{(0)})} + \sum_{\ell, k \neq v} \frac{\langle v | H_V^{(1)} | k \rangle \langle k | H_V^{(1)} | \ell \rangle \langle \ell | H_V^{(1)} | m \rangle}{(E_V^{(0)} - E_k^{(0)})(E_V^{(0)} - E_\ell^{(0)})(E_V^{(0)} - E_m^{(0)})} \\ & - \sum_{\ell \neq v} \frac{\langle v | H_V^{(1)} | \ell \rangle \langle \ell | H_V^{(1)} | m \rangle \langle v | H_V^{(1)} | v \rangle}{(E_V^{(0)} - E_\ell^{(0)})^2 (E_V^{(0)} - E_m^{(0)})} - \frac{\langle v | H_V^{(2)} | m \rangle \langle v | H_V^{(1)} | v \rangle}{(E_V^{(0)} - E_m^{(0)})^2} \end{aligned}$$

$$- \sum_{k \neq v} \frac{\langle v | H_V^{(1)} | k \rangle \langle k | H_V^{(1)} | m \rangle \langle v | H_V^{(1)} | v \rangle}{(E_V^{(0)} - E_k^{(0)}) (E_V^{(0)} - E_m^{(0)})^2} + \frac{\langle v | H_V^{(1)} | m \rangle \langle v | H_V^{(1)} | v \rangle^2}{(E_V^{(0)} - E_m^{(0)})^3}$$

Nous avons groupé les différents termes qui interviennent dans les opérateurs $H_V^{(n)}$ de la molécule en solution de la manière suivante :

$$H_V^{(0)} = hc \frac{\omega_e}{2} \left(\frac{p^2}{2} + q^2 \right)$$

$$H_V^{(1)} = K_3 q^3 + \frac{1}{1!} \left(\frac{\partial U}{\partial q} \right)_e q$$

$$H_V^{(2)} = K_4 q^4 + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q^2} \right)_e q^2 \quad (4)$$

$$H_V^{(3)} = K_5 q^5 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial q^3} \right)_e q^3$$

$$H_V^{(4)} = K_6 q^6 + \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 U}{\partial q^4} \right)_e q^4$$

Les valeurs propres sont données par :

$$E_V = E_V^{(0)} + \lambda E_V^{(1)} + \lambda^2 E_V^{(2)} + \lambda^3 E_V^{(3)} + \lambda^4 E_V^{(4)} + \dots$$

avec :

$$E_V^{(0)} = \langle v | H_V^{(0)} | v \rangle$$

$$E_V^{(1)} = \langle v | H_V^{(1)} | v \rangle \quad (5)$$

$$E_V^{(2)} = \langle v | H_V^{(2)} | v \rangle + \sum_{k \neq v} \frac{(\langle v | H_V^{(1)} | k \rangle)^2}{E_V^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

$$\begin{aligned}
 E_V^{(3)} &= \langle v | H_V^{(3)} | v \rangle \\
 &+ \sum_{k \neq v} \left[2 \frac{\langle v | H_V^{(1)} | k \rangle \langle k | H_V^{(2)} | v \rangle}{E_V^{(0)} - E_k^{(0)}} - \frac{(\langle v | H_V^{(1)} | k \rangle)^2 \langle v | H_V^{(1)} | v \rangle}{(E_V^{(0)} - E_k^{(0)})^2} \right] \\
 &+ \sum_{k, \ell \neq v} \frac{\langle v | H_V^{(1)} | k \rangle \langle k | H_V^{(1)} | \ell \rangle \langle \ell | H_V^{(1)} | v \rangle}{(E_V^{(0)} - E_k^{(0)}) (E_V^{(0)} - E_\ell^{(0)})}
 \end{aligned} \tag{5}$$

$$\begin{aligned}
 E_V^{(4)} &= \langle v | H_V^{(4)} | v \rangle + \sum_{k \neq v} 2 \frac{\langle v | H_V^{(1)} | k \rangle \langle k | H_V^{(3)} | v \rangle}{E_V^{(0)} - E_k^{(0)}} \\
 &- \sum_{k \neq v} \frac{(\langle v | H_V^{(1)} | k \rangle)^2 \langle v | H_V^{(2)} | v \rangle}{(E_V^{(0)} - E_k^{(0)})^2} + \sum_{k \neq v} \frac{(\langle v | H_V^{(2)} | k \rangle)^2}{E_V^{(0)} - E_k^{(0)}} + \dots
 \end{aligned}$$

termes d'ordre supérieur négligeables.

III-1.2 - Expression du terme spectral G_V

Le terme spectral de vibration développé jusqu'à l'ordre quatre pour une molécule diatomique à l'état gazeux s'exprime par la relation suivante:

$$G_V^{\text{gaz}} = E_V^{\text{gaz}} / hc = (\omega_e - w)(v + \frac{1}{2}) - x(v + \frac{1}{2})^2 + y(v + \frac{1}{2})^3 + c \tag{6}$$

Le terme spectral de vibration relatif à l'état dissous s'écrit :

$$G_v^{\text{solution}} = E_v^{\text{solution}} / hc = (\omega_e - w - \bar{w}) (v + \frac{1}{2}) - (x + \bar{x}) (v + \frac{1}{2})^2 + (y + \bar{y}) (v + \frac{1}{2})^3 + c + \bar{c} \quad (7)$$

Les grandeurs intervenant dans l'équation (7) sont données par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} w = & - \frac{25}{8} k_6 + \frac{95}{8} \frac{k_3 \cdot k_5}{\omega_e} + \frac{67}{16} \frac{k_4^2}{\omega_e} + \frac{133}{192} \frac{k_3^2 k_4}{\omega_e^2} \\ \bar{w} = & - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial q^2} \right)_e + \frac{3k_3}{\omega_e} \left(\frac{\partial u}{\partial q} \right)_e + \frac{1}{2\omega_e} \left(\frac{\partial u}{\partial q} \right)_e \left(\frac{\partial^3 u}{\partial q^3} \right)_e + \frac{1}{8\omega_e} \left(\frac{\partial u}{\partial q} \right)_e^2 \\ & + \frac{3}{8} \frac{k_4}{\omega_e^2} \left(\frac{\partial u}{\partial q} \right)_e^2 + \frac{3}{8} \frac{k_3}{\omega_e} \left(\frac{\partial u}{\partial q} \right)_e \left(\frac{\partial^2 u}{\partial q^2} \right)_e \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} x = & - \frac{3}{2} k_4 + \frac{15}{4} \frac{k_3^2}{\omega_e} \\ \bar{x} = & - \frac{1}{16} \left(\frac{\partial^4 u}{\partial q^4} \right)_e + \frac{5}{4} \frac{k_3}{\omega_e} \left(\frac{\partial u}{\partial q} \right)_e + \frac{15}{2} \frac{k_5}{\omega_e} \left(\frac{\partial u}{\partial q} \right)_e + \frac{3}{2} \frac{k_4}{\omega_e} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial q^2} \right)_e \\ & + \frac{9}{4} \frac{k_3 k_4}{\omega_e^2} \left(\frac{\partial u}{\partial q} \right)_e + \frac{1}{2\omega_e^2} \left(\frac{\partial u}{\partial q} \right)_e^2 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial q^2} \right)_e + \frac{133}{144} \frac{k_3^2}{\omega_e} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial q^2} \right)_e \end{aligned} \quad (9)$$

$$y \approx \frac{5}{2} k_6 - \frac{35}{2} \frac{k_3 k_5}{\omega_e} - \frac{17}{4} \frac{k_4^2}{\omega_e} - \frac{29}{8} \frac{k_3^2 k_4}{\omega_e^2} \quad (10)$$

$$\bar{y} \approx - \frac{3}{2} \frac{k_3}{\omega_e} \left(\frac{\partial U}{\partial q} \right)_e \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q^2} \right)_e - \frac{3}{2} \frac{k_4}{\omega_e} \left(\frac{\partial U}{\partial q} \right)_e^2$$

$$c \approx \frac{3}{8} k_4 - \frac{7}{16} \frac{k_3^2}{\omega_e}$$

$$\bar{c} \approx - \frac{1}{2\omega_e} \left(\frac{\partial U}{\partial q} \right)_e^2 + \frac{1}{64} \left(\frac{\partial^4 U}{\partial q^4} \right)_e - \frac{15}{8} \frac{k_5}{\omega_e} \left(\frac{\partial U}{\partial q} \right)_e \quad (11)$$

$$- \frac{7}{48} \frac{k_3}{\omega_e} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial q^3} \right)_e - \frac{9}{32} \frac{k_3 k_4}{\omega_e^2} \left(\frac{\partial U}{\partial q} \right)_e - \frac{3}{8} \frac{k_4}{\omega_e} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q^2} \right)_e$$

en posant $\frac{U}{hc} = u$, $\frac{1}{hc} \left(\frac{\partial U}{\partial q} \right)_e = \left(\frac{\partial u}{\partial q} \right)_e$, ... et $\frac{k_3}{hc} = k_3$, $\frac{k_4}{hc} = k_4$, ... les grandeurs u , $\left(\frac{\partial u}{\partial q} \right)_e$, ... et k_3 , k_4 ... sont exprimées en cm^{-1} . Les quantités $\bar{w}$, $\bar{x}$ et $\bar{y}$ dépendent donc du potentiel intermoléculaire U .

On retrouve par ce calcul une expression pour G_V^{solution} analogue à celle donnée par SANDORFY⁽⁴⁾, mais non identique. Des différences apparaissent entre les deux expressions obtenues pour G_V^{solution} ; elles proviennent de la manière dont sont groupés les différents termes qui interviennent dans les opérateurs $H_V^{(1)}$, $H_V^{(2)}$, $H_V^{(3)}$ et $H_V^{(4)}$ (Cf. équations 4).

Dans le cas des haloformes, le calcul de la localisation de l'énergie relative à la vibration de valence ν_1 montre que pratiquement toute l'énergie se trouve localisée dans la vibration de la liaison CH⁽⁷⁾ et que la molécule peut alors être considérée comme un oscillateur diatomique. Il semble donc légitime de considérer la molécule d'haloforme comme un simple dipôle oscillant : H - CX₃, dont le moment dipolaire associé à la vibration CH est μ_{CH} . q est alors la coordonnée normale sans dimension relative à la vibration CH.

L'expression générale des nombres d'onde correspondant à la transition $(v = v'') \rightarrow (v = v')$ est la suivante:

$$\nu_{v'' \rightarrow v'} = G_{(v')} - G_{(v'')}$$

Pour simplifier l'écriture, on désignera les nombres d'onde relatifs à l'état gazeux et à l'état dissous respectivement par $\nu_{v'' \rightarrow v'}^0$ et $\nu_{v'' \rightarrow v'}$. D'après les relations (6) et (7), on déduit les expressions des nombres d'onde relatifs aux bandes fondamentale ν et harmoniques 2ν et 3ν de la molécule diatomique à l'état gazeux :

$$\nu_{0 \rightarrow 1}^0 = (\omega_e - w) - 2x + \frac{13}{4}y$$

$$\nu_{0 \rightarrow 2}^0 = 2(\omega_e - w) - 6x + \frac{31}{2}y \quad (12a)$$

$$\nu_{0 \rightarrow 3}^0 = 3(\omega_e - w) - 12x + \frac{171}{4}y$$

et à l'état dissous :

$$v_{0 \rightarrow 1} = \omega_e - (w + \bar{w}) - 2(x + \bar{x}) + \frac{13}{4} (y + \bar{y})$$

$$v_{0 \rightarrow 2} = 2\omega_e - 2(w + \bar{w}) - 6(x + \bar{x}) + \frac{31}{2} (y + \bar{y}) \quad (12b)$$

$$v_{0 \rightarrow 3} = 3\omega_e - 3(w + \bar{w}) - 12(x + \bar{x}) + \frac{171}{4} (y + \bar{y})$$

Ayant déterminé les valeurs expérimentales des fréquences $v_{0 \rightarrow v}^0$, on peut, à l'aide des équations (12 a) déterminer les constantes moléculaires ($\omega_e - w$), x et y relatives à la phase gazeuse.

Le déplacement de fréquence Δv des bandes du soluté lors du passage de la molécule de l'état gazeux à l'état dissous est donné par :

$$\Delta v_{0 \rightarrow 1} = v_{0 \rightarrow 1}^0 - v_{0 \rightarrow 1} = \bar{w} + 2\bar{x} - \frac{13}{4} \bar{y}$$

$$\Delta v_{0 \rightarrow 2} = v_{0 \rightarrow 2}^0 - v_{0 \rightarrow 2} = 2\bar{w} + 6\bar{x} - \frac{31}{2} \bar{y} \quad (13)$$

$$\Delta v_{0 \rightarrow 3} = v_{0 \rightarrow 3}^0 - v_{0 \rightarrow 3} = 3\bar{w} + 12\bar{x} - \frac{171}{4} \bar{y}$$

Dans le cas de la molécule CDCl_3 où les trois transitions $0 \rightarrow 1$, $0 \rightarrow 2$ et $0 \rightarrow 3$ sont étudiées, on peut évaluer les valeurs observées des grandeurs $\bar{w}$, $\bar{x}$ et $\bar{y}$ à l'aide des équations (13). Pour les molécules CHCl_3 et

CHBr_3 où seulement les transitions $0 \rightarrow 1$ et $0 \rightarrow 2$ sont considérées, on peut déterminer les valeurs observées des grandeurs $\bar{w}$ et $\bar{x}$.

A partir de ces dernières relations, on prévoit que :

a)- les déplacements de fréquence $\Delta v_{0 \rightarrow 1}$, $\Delta v_{0 \rightarrow 2}$ et $\Delta v_{0 \rightarrow 3}$ ne sont pas proportionnels au nombre quantique de vibration $v = 1, 2, 3$, car ils dépendent de $\bar{w}$, $\bar{x}$ et $\bar{y}$.

b)- la constante d'anharmonicité $(x + \bar{x})$ est fonction de la nature du solvant.

BUCKINGHAM^(1,2,3) au contraire, a prévu que les déplacements de fréquence $\Delta v_{0 \rightarrow 1}$, $\Delta v_{0 \rightarrow 2}$ et $\Delta v_{0 \rightarrow 3}$ sont dans le rapport 1 : 2 : 3 en supposant que l'anharmonicité de la molécule en solution est la même que celle de la molécule à l'état gazeux.

Ayant choisi un potentiel intermoléculaire U , on peut donc atteindre l'expression des grandeurs $\bar{w}$, $\bar{x}$ et $\bar{y}$. Il est alors possible de comparer les valeurs théoriques ainsi obtenues aux valeurs expérimentales de ces mêmes grandeurs déterminées à partir des fréquences observées (Cf. relation 13).

La comparaison est facile à effectuer dans le cas de $\bar{w}$ (relation 8). En effet, on voit que dans l'expression de $\bar{w}$ les termes prépondérants sont les deux premiers :

$$\bar{w} \approx -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q^2} \right)_e + \frac{3k_3}{w_e} \left(\frac{\partial U}{\partial q} \right)_e$$

On peut donc, en première approximation, négliger les autres termes intervenant dans (8) et la valeur de $\bar{w}$ théorique ainsi obtenue peut être valablement comparée à la valeur expérimentale.

Au contraire, dans le cas de $\bar{x}$, on doit prendre en considération plusieurs termes qui sont fonction de $\left(\frac{\partial u}{\partial q}\right)_e$, $\left(\frac{\partial^2 u}{\partial q^2}\right)_e$ et $\left(\frac{\partial^4 u}{\partial q^4}\right)_e$. Le calcul est donc ici plus délicat.

De surcroît, si la valeur expérimentale de $\bar{w}$ peut être obtenue avec une précision acceptable, celle de $\bar{x}$ est déjà beaucoup moins précise et $\bar{y}$ qui est un terme d'ordre inférieur à $\bar{x}$ l'est encore moins.

Comme le déplacement de fréquence harmonique $\Delta\omega$ est égal à $\bar{w}$, d'après les relations (6) et (7), nous nous proposons d'évaluer le déplacement relatif de fréquence harmonique $\Delta\omega/\omega_e$ au lieu de $\Delta\nu/\nu$, dont l'expression est fonction de $\bar{w}$, $\bar{x}$ et $\bar{y}$.

III-1.3 - Expression du déplacement relatif de fréquence harmonique $\Delta\omega/\omega_e$

Le déplacement de fréquence harmonique s'écrit :

$$\Delta\omega = \omega_e^0 - \omega_e^s = \bar{w} \quad (14)$$

avec $\omega_e^0 = \omega_e$ relatif à l'état gazeux

$\omega_e^s = (\omega_e - \bar{w})$, relatif à l'état dissous.

L'expression du déplacement relatif de fréquence harmonique

$\Delta\omega/\omega_e$ est donnée par la relation :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\omega}{\omega_e} = \frac{\bar{w}}{\omega_e} = & -\frac{1}{2\omega_e} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q^2} \right)_e + \frac{3k_3}{\omega_e^2} \left(\frac{\partial U}{\partial q} \right)_e + \frac{1}{2\omega_e^2} \left(\frac{\partial U}{\partial q} \right)_e \left(\frac{\partial^3 U}{\partial q^3} \right)_e \\ & + \frac{1}{8\omega_e^2} \left(\frac{\partial U}{\partial q} \right)_e^2 + \frac{3}{8} \frac{k_4}{\omega_e^3} \left(\frac{\partial U}{\partial q} \right)_e^2 + \frac{3}{8} \frac{k_3}{\omega_e^3} \left(\frac{\partial U}{\partial q} \right)_e \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q^2} \right)_e \end{aligned} \quad (15)$$

soit :

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_e} \approx -\frac{1}{2\omega_e} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q^2} \right)_e + \frac{3k_3}{\omega_e^2} \left(\frac{\partial U}{\partial q} \right)_e \quad (15)$$

puisque ω_e est grande par rapport aux dérivées de la fonction d'énergie d'interaction.

III-2 - EXPRESSION DU POTENTIEL INTERMOLECULAIRE U .

Dans la relation (15) interviennent les dérivées première et seconde du potentiel intermoléculaire U . Plusieurs types de forces dérivent de ce potentiel : les forces d'induction, de dispersion et d'orientation. En ce qui concerne les forces d'orientation, elles sont négligeables pour les solvants non polaires ou faiblement polaires. On peut donc écrire :

$$\Delta\omega_{\text{observé}} \approx \Delta\omega_{\text{induction}} + \Delta\omega_{\text{dispersion}}$$

On distingue à l'heure actuelle deux schémas généraux d'interprétation du phénomène de déplacement de fréquence. Le premier est basé sur un modèle simple d'une solution et du caractère délocalisé des interactions soluté-solvant⁽⁸⁾. Les molécules absorbantes sont représentées par des dipôles "ponctuels" de l'électrostatique classique, eux-mêmes placés au centre de sphères dont la surface ne possède d'autre propriété que d'être parfaitement imperméable aux autres molécules. Ce point de vue, perfectionné par PULLIN^(9,10), que nous avons adopté a l'avantage de permettre d'établir des relations simples entre le déplacement de fréquence de vibration et certaines grandeurs connues caractérisant le soluté et le solvant.

La seconde tendance⁽¹¹⁾ sacrifie ces relations assez simples à une description plus complète des interactions entre nuages électroniques.

Il faut pour cela faire intervenir les descriptions approchées de la structure moléculaire que nous fournit la mécanique quantique et aussi introduire la notion de localisation de l'interaction moléculaire sur telles ou telles parties (orbitales) des molécules en présence.

Cependant, les deux types d'interprétation se heurtent à un même problème : quelle valeur doit-on adopter pour le rayon a de la sphère entourant la molécule de soluté ? Ce choix est en effet important, car dans la mesure où a est inférieur à ou de l'ordre de deux Ångströms, il convient aussi de tenir compte des forces de répulsion dans l'expression de U .

III-2.1 - Choix d'un potentiel d'induction

Assimilons l'oscillateur CD ou CH à un dipôle polarisable, placé au centre d'une cavité sphérique creusée dans le solvant. L'énergie d'interaction du dipôle avec un solvant non polaire considéré comme un diélectrique continu est donnée par PULLIN^(9,10) :

$$U^{\text{induction}} = - \frac{1}{2} \mu R = - \frac{1}{2} (\mu_e + \mu_t)(R_e + R_t) \quad (16)$$

μ est le moment dipolaire de la liaison CH du soluté à l'état gazeux,

μ_e sa valeur à l'équilibre,

μ_t , le moment oscillant, est donné par :

$$\mu_t = \frac{1}{1!} \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_e q + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2} \right)_e q^2 + \dots \quad (17)$$

R est le champ de réaction résultant de la polarisation du milieu par le moment m de la molécule dissoute.

Le moment dipolaire de la molécule en solution est donné par :

$$m = \mu + \alpha R \quad (18)$$

α étant la polarisabilité moyenne de la liaison CH du soluté. D'autre part, on peut écrire :

$$m = m_e + m_t$$

où m_e est le moment dipolaire de la molécule dissoute à l'équilibre, m_t est le dipôle oscillant.

On suppose que le champ de réaction R est proportionnel à m ; on aura donc :

$$R = f.m = f(\epsilon).m_e + f(n^2)m_t \quad (19)$$

f étant un facteur dépendant de la constante diélectrique statique ϵ ou de l'indice de réfraction n du solvant et de la forme de la cavité dans laquelle est placée la molécule de soluté.

En combinant les équations (18) et (19), on obtient :

$$R = f \frac{\mu}{(1-f\alpha)} = R_e + R_t \quad (20)$$

avec :

$$R_e = f(\epsilon) \frac{\mu_e}{(1-f(\epsilon)\alpha)} \quad \text{et} \quad R_t = f(n^2) \frac{\mu_t}{[1-f(n^2)\alpha]}$$

D'après le modèle d'ONLAGER⁽¹²⁾

$$f(\epsilon) = \frac{2(\epsilon-1)}{a^3(2\epsilon+1)} \quad \text{et} \quad f(n^2) = \frac{2(n^2-1)}{a^3(2n^2+1)} \quad (21)$$

a est le rayon de la cavité sphérique, au centre de laquelle est placé le dipôle de la molécule. Le choix du rayon a est difficile à faire. En première approximation, on peut écrire⁽¹²⁾ :

$$\frac{\alpha_s}{a^3} = \frac{(n^2-1)}{(n^2+1)} \quad (22)$$

où α_s est la polarisabilité moyenne du solvant. A partir de cette relation on obtient les valeurs suivantes:

- pour CCl_4 : $a = 3,40 \text{ \AA}$ et
- pour CS_2 : $a = 2,94 \text{ \AA}$

Le rayon a d'une molécule peut être déduite d'une manière plus précise à partir de mesures de ϵ et d (densité) par une méthode graphique⁽¹²⁾. On obtient alors pour CCl_4 : $a = 2,42 \text{ \AA}$ et pour CS_2 : $a = 2,32 \text{ \AA}$. Signalons que le rayon moléculaire des molécules CDCl_3 , CHCl_3 et CHBr_3 , calculé à l'aide des paramètres géométriques, est de l'ordre de $1,5 \text{ \AA}$. De surcroît, dans notre cas, il s'agit de loger seulement la liaison CH de la molécule d'haloforme.

Le potentiel $U^{\text{induction}}$ peut se mettre sous la forme :

$$U^{\text{induction}} = - \frac{1}{2} (\mu_e + \mu_t) \left[f(\epsilon) \frac{\mu_e}{[1-f(\epsilon)\alpha]} + f(n^2) \frac{\mu_t}{[1-f(n^2)\alpha]} \right] \quad (23)$$

Développons $\frac{1}{(1-f\alpha)}$ en série de puissances de $f\alpha$; comme $f\alpha \ll 1$, on admet l'égalité $\frac{1}{(1-f\alpha)} \approx (1+f\alpha)$. La polarisabilité α du soluté peut être développée en série du type :

$$\alpha = \alpha_e + \frac{1}{1!} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_e q + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial q^2} \right)_e q^2 + \dots \quad (24)$$

Il vient finalement :

$$U^{\text{induction}} = U_e + \frac{1}{1!} \left(\frac{\partial U}{\partial q} \right)_e q + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q^2} \right)_e q^2 + \dots \quad (25)$$

avec :

$$U_e = - \frac{1}{2} \mu_e^2 f(\epsilon) [1+f(\epsilon)\alpha_e]$$

$$\frac{1}{1!} \left(\frac{\partial U}{\partial q} \right)_e = - \frac{1}{2} \mu_e^2 f(\epsilon)^2 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_e - \frac{1}{2} \mu_e [f(\epsilon) + f(n^2)] \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_e - \frac{1}{2} \mu_e [f(\epsilon)^2 + f(n^2)^2] \alpha_e \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_e$$

$$\frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q^2} \right)_e = - \frac{1}{4} \mu_e^2 f(\epsilon)^2 \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial q^2} \right)_e - \frac{1}{2} \mu_e [f(\epsilon)^2 + f(n^2)^2] \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_e \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_e$$

$$- \frac{1}{4} \mu_e [f(\epsilon) + f(n^2)] \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2} \right)_e - \frac{1}{4} \mu_e [f(\epsilon)^2 + f(n^2)^2] \alpha_e \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2} \right)_e$$

$$- \frac{1}{2} f(n^2) \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_e^2 - \frac{1}{2} f(n^2)^2 \alpha_e \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_e^2$$

En combinant les équations (15) et (25), on obtient finalement :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \omega_{\text{induction}}}{\omega_e} \approx & - \frac{(\partial^2 U / \partial q^2)_e}{2 hc \omega_e} + \frac{3k_3 (\partial U / \partial q)_e}{hc \omega_e^2} = \\ & \frac{1}{hc \omega_e} \left\{ \left\{ \frac{1}{4} \mu_e^2 f(\epsilon)^2 \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial q^2} \right)_e + \frac{1}{2} \mu_e [f(\epsilon)^2 + f(n^2)^2] \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_e \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_e \right. \right. \\ & + \frac{1}{4} \mu_e \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2} \right)_e \{ f(\epsilon) [1 + f(\epsilon) \alpha_e] + f(n^2) [1 + f(n^2) \alpha_e] \} \\ & \left. \left. + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_e^2 f(n^2) [1 + f(n^2) \alpha_e] \right\} \right\} \\ & - \frac{3k_3}{hc \omega_e^2} \left\{ \left\{ \frac{1}{2} \mu_e^2 f(\epsilon)^2 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_e + \frac{1}{2} \mu_e \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_e \{ f(\epsilon) [1 + f(\epsilon) \alpha_e] + f(n^2) [1 + f(n^2) \alpha_e] \} \right\} \right\} \end{aligned} \quad (26)$$

Le calcul des quantités $(\partial U^{\text{induction}} / \partial q)_e$ et $(\partial^2 U^{\text{induction}} / \partial q^2)_e$ nécessite la connaissance des grandeurs a , $(\partial \alpha / \partial q)_e$, $(\partial \mu / \partial q)_e$ et $(\partial^2 \mu / \partial q^2)_e$. Le rayon a de la cavité sphérique, obtenu à partir de la relation $\alpha_s / a^3 = (n^2 - 1) / (n^2 + 1)$, varie entre 2,9 Å et 3,4 Å pour les différents solvants utilisés. Quant à la valeur de $(\partial \alpha / \partial q)_e^{\text{CH}}$, nous l'avons obtenue à partir de la valeur de $(\partial \alpha / \partial r)_e^{\text{CH}}$ publiée par HOLZER⁽¹³⁾ ; la relation entre q et $(r - r_e)$ est la suivante :

$$q = \left[\frac{\omega_e}{2 B_e} \right]^{1/2} \cdot \frac{(r - r_e)}{r_e}$$

B_e est la constante rotationnelle de la molécule diatomique fictive $H - CX_3$. A l'heure actuelle, nous ne disposons pas de valeur expérimentale de $(\partial^2 \alpha / \partial r^2)_e$. Pour obtenir les valeurs de $(\partial \mu / \partial q)_e$ et $(\partial^2 \mu / \partial q^2)_e$, on utilise la méthode de HERMAN et SHULER⁽¹⁴⁾.

III-2.2 - Détermination de $(\partial \mu / \partial q)_e$ et $(\partial^2 \mu / \partial q^2)_e$

L'intensité intégrée d'une bande d'une molécule à l'état gazeux s'exprime sensiblement par la relation suivante :

$$A_{v'' \rightarrow v'}^{\text{gaz}} = \frac{8\pi^3}{3hc} \nu_{v'' \rightarrow v'}^{\text{gaz}} \left[R^{v'' \rightarrow v'} \right]^2 \quad (27)$$

où $R^{v'' \rightarrow v'}$ représente l'élément matriciel de transition entre les niveaux v'' et v' , relatifs à un vibreur anharmonique. $R^{v'' \rightarrow v'}$ peut s'écrire sous la forme :

$$R^{v'' \rightarrow v'} = \int_{\tau} \psi_{v'}^* \mu \psi_{v''} d\tau$$

ou en utilisant le développement en série de $\mu(q)$:

$$R^{v'' \rightarrow v'} = \sum_j \frac{\left(\frac{\partial^j \mu}{\partial q^j} \right)_e}{j!} \int \psi_{v'}(q) \cdot q^j \cdot \psi_{v''}(q) \cdot dq = \sum_j \frac{\left(\frac{\partial^j \mu}{\partial q^j} \right)_e}{j!} R_j^{v'' \rightarrow v'}$$

On retiendra dans le développement de $R^{v'' \rightarrow v'}$ que les deux premiers termes, il vient alors :

$$R^{V'' \rightarrow V'} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_e R_1^{V'' \rightarrow V'} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2} \right)_e R_2^{V'' \rightarrow V'}$$

Les termes $R_j^{V'' \rightarrow V'}$ s'expriment en fonction des constantes moléculaires (B_e , α_e , ω_e , x et r_e) et du nombre quantique v'' . Il existe la relation suivante entre α_e et B_e :

$$\alpha_e = \frac{6 B_e^2}{\omega_e} \left[1 + 4\pi r_e k_3 \times \left(\frac{\mu c}{h \omega_e} \right)^{1/2} \right]$$

La connaissance des quantités A^{gaz} et v^{gaz} nous permet d'obtenir d'après la relation (27) la valeur absolue de $R^{V'' \rightarrow V'}$. Nous sommes ainsi conduits à résoudre pour une molécule donnée le système d'équations suivant :

$$R^{0 \rightarrow 1} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_e R_1^{0 \rightarrow 1} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2} \right)_e R_2^{0 \rightarrow 1} \quad (28)$$

$$R^{0 \rightarrow 2} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_e R_1^{0 \rightarrow 2} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2} \right)_e R_2^{0 \rightarrow 2}$$

pour toutes les combinaisons de signes possibles (Tableau I).

Les quantités $(\partial \mu / \partial r)_e$ devant être les mêmes pour les deux molécules diatomiques fictives correspondant à D - (CCl₃) et H - (CCl₃), nous avons choisi comme combinaison de signes, celle qui redonnait sensiblement la même valeur pour les quantités $(\partial \mu / \partial r)_e$ du chloroforme et du chloroforme deutéré (Tableau I).

TABLEAU I

	$B_e^{(+)}$ (cm^{-1})	$\alpha_e^{(+)}$ (cm^{-1})	r_e^0 (Å)	$A_{0 \rightarrow 1}^{\text{gaz}}$ cm.mole^{-1}	$A_{0 \rightarrow 2}^{\text{gaz}}$ cm.mole^{-1}	$\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_e$ (Debye)	$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2}\right)_e$ (Debye)	$\left(\frac{\partial \mu}{\partial r}\right)_e$ (D/Å)
CDCl_3	7,266	0,0737	1,073	$0,318.10^4$	$5,082.10^4$	+ 0,03.10 ⁻¹ - 0,03.10 ⁻² + 0,62.10 ⁻² - 0,62.10 ⁻²	+ 1,91.10 ⁻² - 1,91.10 ⁻² - 1,83.10 ⁻² + 1,83.10 ⁻²	+ 0,37.10 ⁻² - 0,37.10 ⁻¹ + 7,30.10 ⁻² - 7,30.10 ⁻²
CHCl_3	14,639	0,2057	1,073	$1,593.10^4$ $3,007.10^4$ (21)	$10,300.10^4$ $16,068.10^4$ (21)	+ 0,19.10 ⁻² - 0,19.10 ⁻² + 1,06.10 ⁻² - 1,06.10 ⁻²	+ 2,38.10 ⁻² - 2,38.10 ⁻² - 2,20.10 ⁻² + 2,20.10 ⁻²	+ 1,81.10 ⁻² - 1,81.10 ⁻² + 10,22.10 ⁻² - 10,22.10 ⁻²
CHBr_3	14,639	0,2221	1,073	$30,360.10^4$ $30,138.10^4$ (21)	$6,224.10^4$ $7,031.10^4$ (21)	+ 2,35.10 ⁻² - 2,35.10 ⁻² + 3,04.10 ⁻² - 3,04.10 ⁻²	+ 2,16.10 ⁻² - 2,16.10 ⁻² - 1,38.10 ⁻² + 1,38.10 ⁻²	+ 22,86.10 ⁻² - 22,86.10 ⁻² + 29,58.10 ⁻² - 29,59.10 ⁻²

(+) Les valeurs de B_e et de α_e sont celles qui ont été calculées pour la molécule diatomique fictive correspondant à H - (CX₃).

En adoptant la valeur $\mu_e^{C-H} = 0,7 \text{ D}^{(15)}$ et en remarquant que le déplacement de fréquence $\Delta\omega$ est positif, on peut en déduire d'après l'équation (26) que μ_e et $(\partial^2\mu/\partial q^2)_e$ sont de même signe. Nous retenons finalement le développement suivant :

$$\text{pour } \text{CDCl}_3 : \mu_{(q)}^{C-D} = 0,7 - 0,62 \cdot 10^{-2} q + 0,91 \cdot 10^{-2} q^2 \quad (\text{Debye})$$

$$\text{pour } \text{CHCl}_3 : \mu_{(q)}^{C-H} = 0,7 - 1,06 \cdot 10^{-2} q + 1,10 \cdot 10^{-2} q^2 \quad (\text{Debye})$$

$$\text{pour } \text{CHBr}_3 : \mu_{(q)}^{C-H} = 0,7 - 3,04 \cdot 10^{-2} q + 0,69 \cdot 10^{-2} q^2 \quad (\text{Debye})$$

Ainsi, avec ces valeurs numériques, la quantité $(\Delta\omega/\omega_e)^{\text{induction}}$ peut être calculée d'après la relation (26) (Cf. Tableau V).

III-2.3 - Choix d'un potentiel de dispersion

L'énergie totale d'interaction (due aux forces de dispersion) entre une molécule de soluté A et une molécule de solvant du type B est donnée par la relation de KIRKWOOD⁽¹⁶⁾

$$U_{A-B}^{\text{dispersion}} = \frac{6mc^2}{R_{AB}^6} \cdot \frac{\alpha_A \alpha_\beta}{\frac{\alpha_A}{\chi_A^m} + \frac{\alpha_\beta}{\chi_B^m}} \quad (29)$$

avec m : la masse de l'électron

R : la distance entre les molécules A et B

α : la polarisabilité moyenne moléculaire

χ^m : la susceptibilité diamagnétique moléculaire

L'énergie de dispersion, relative à la molécule de soluté, lorsqu'il y a interaction en solution avec toutes les molécules environnantes peut s'écrire :

$$U_{A-B,\infty}^{\text{dispersion}} = \frac{1}{2} \int_{R_{AB}}^{\infty} 4\pi R^2 \frac{N}{V_B} U_{AB}^{\text{dispersion}} dR \quad (30)$$

où N/V_B désigne le nombre de molécules de solvant par cm^3 , N étant le nombre d'Avogadro, V_B le volume molaire du solvant.

D'après ULBRICH⁽¹⁷⁾, pour un groupe CY d'une molécule du type CYX_3 , il convient d'affecter l'intégrale $\int_{R_{AB}}^{\infty} U_{AB}^{\text{dispersion}} dR$ d'un facteur correctif supérieur ou égal à 0,5, car le groupe X_3 forme écran pour le groupe CY. Il vient alors :

$$U_{A-B,\infty}^{\text{dispersion}} = \frac{1}{4} \int_{R_{AB}}^{\infty} 4\pi R^2 \frac{N}{V_B} \frac{6mc^2}{R^6} \frac{\alpha_A \alpha_B \cdot X_A X_B}{(\alpha_A X_B + \alpha_B X_A)} dR = \quad (31)$$

$$\frac{2\pi mc^2}{R_{AB}^3} \frac{N}{V_B} \frac{\alpha_A \alpha_B X_A X_B}{(\alpha_A X_B + \alpha_B X_A)}$$

Le choix de la distance minimale d'approche en solution R_{AB} est difficile à faire. ULBRICH pose : $R_{AB}^3 = (V_A + V_B)/2N$. Dans le cas du mélange ($\text{CHCl}_3 - \text{CCl}_4$), on a $R_{AB} = 5,27 \text{ \AA}$. Or cette distance est probablement trop grande, car on ne considère que la liaison C-H, et non la molécule entière CHX_3 .

Il s'ensuit alors que :

$$U_{A-B, \infty}^{\text{dispersion}} = \frac{4\pi mc^2 N^2}{V_B (V_A + V_B)} \cdot \frac{\alpha_A \alpha_B X_A X_B}{(\alpha_A X_B + \alpha_B X_A)} \quad (32)$$

et pour une molécule de liquide pur (du type A ou du type B) :

$$U_{A-A, \infty}^{\text{dispersion}} = \frac{2\pi mc^2 N^2}{V_A^2} \cdot \frac{\alpha_A X_A}{2} \quad (33)$$

et

$$U_{B-B, \infty}^{\text{dispersion}} = \frac{2\pi mc^2 N^2}{V_B^2} \cdot \frac{\alpha_B X_B}{2}$$

Or :

$$\frac{\alpha_A X_A}{2} \cdot \frac{\alpha_B X_B}{2} \approx \frac{(\alpha_A \alpha_B X_A X_B)^2}{(\alpha_A X_B + \alpha_B X_A)^2} \quad (34)$$

d'où :

$$\sqrt{U_{A-A, \infty}} \cdot \sqrt{U_{B-B, \infty}} = \frac{2\pi mc^2 N^2}{V_A \cdot V_B} \cdot \frac{\alpha_A \alpha_B X_A X_B}{(\alpha_A X_B + \alpha_B X_A)} \quad (35)$$

Enfin, en combinant les équations (32) et (35), on peut

écrire :

$$U_{A-B, \infty}^{\text{dispersion}} = \frac{2 V_A}{(V_A + V_B)} \cdot \sqrt{U_{A-A, \infty}} \cdot \sqrt{U_{B-B, \infty}} =$$

$$\frac{2\pi mc^2 N^2}{V_B (V_A + V_B)} (\alpha_B X_B)^{1/2} (\alpha_A X_A)^{1/2} \quad (36)$$

Remarquons que les grandeurs χ et α sont reliées de la manière suivante⁽¹⁶⁾

$$\chi = - \frac{n e^2 \sqrt{a_0}}{4 m c^2} \cdot \sqrt{z \alpha} \quad (37)$$

(a_0 = rayon de BOHR , e = charge élémentaire de l'électron,
 n = nombre de molécules par gramme, z = nombre d'atomes de la molécule).

En dérivant $U^{\text{dispersion}}$ par rapport à la coordonnée normale q de la liaison CH du soluté et en tenant compte du fait que χ est proportionnel à $\alpha^{1/2}$, on obtient les relations suivantes :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial q}\right)_e^{\text{dispersion}} = \frac{3}{2} \pi m c^2 N^2 \frac{(\alpha_B \chi_B)^{1/2}}{V_B (V_A + V_B)} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_e \left(\frac{\chi_e}{\alpha_e}\right)^{1/2} \quad (38)$$

et

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial q^2}\right)_e^{\text{dispersion}} = \frac{3}{2} \pi m c^2 N^2 \frac{(\alpha_B \chi_B)^{1/2}}{V_B (V_A + V_B)} \left[\left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial q^2}\right)_e - \frac{1}{4 \alpha_e} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_e^2 \right] \left(\frac{\chi_e}{\alpha_e}\right)^{1/2} \quad (39)$$

Le calcul de $\left(\frac{\partial U}{\partial q}\right)_e^{\text{dispersion}}$ nécessite la connaissance des grandeurs $(\partial \alpha / \partial q)_e$, α_e et χ_e relatives à la molécule de soluté. Ne disposant pas de valeur expérimentale χ^{CH} , on est conduit à déterminer le rapport (χ_e / α_e) à partir des quantités moléculaires correspondantes.

Les deux dernières expressions nous permettent de calculer des valeurs de $\Delta \omega^{\text{dispersion}}$ à l'aide de l'équation (15), voir Tableau V.

III-3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les figures 7 et 8 représentent les spectres de vibration-rotation de la bande $2\nu_1$ des haloformes CHCl_3 et CHBr_3 obtenus à l'aide du spectromètre du type CZERNY vers $1,7 \mu$. Dans le cas de chloroforme, les branches P et R de la bande $2\nu_1$ présentent une structure fine résolue en J, alors que dans le cas de la molécule de bromoforme, on n'observe que l'enveloppe des branches P, Q et R de la bande $2\nu_1$. Dans cette région spectrale, on observe des bandes étrangères à la bande $2\nu_1$ des molécules CDCl_3 (Fig. 6), CHCl_3 et CHBr_3 . Ces bandes peuvent être des bandes chaudes de la forme $(2\nu_1 + n\nu_6 - n\nu_6)$, n étant égal à 1, 2, ...⁽¹⁸⁾.

La figure 6 représente la courbe $k'(\nu) \cdot l$ en fonction de ν de la bande $2\nu_1$ de CDCl_3 , déterminée à partir de l'enregistrement effectué sur le spectrographe du type PFUND. Les figures 9, 10 et 11 sont relatives à la bande ν_1 des haloformes CDCl_3 , CHCl_3 et CHBr_3 . Les courbes $k'(\nu) \cdot l$ sont déduites des enregistrements obtenus à l'aide du spectrographe du type PFUND.

L'estimation de $A_{0 \rightarrow 1}^{\text{gaz}}$ pour la bande ν_1 des haloformes étudiées ne présente pas de difficulté, car le spectre ne présente pas de bandes étrangères à la bande ν_1 .

La bande $2\nu_1$ de ces haloformes, au contraire, présente des bandes étrangères. Nous avons déterminé $A_{0 \rightarrow 2}^{\text{gaz}}$ d'après le contour global du spectre, ce qui entache ces mesures d'une certaine erreur par excès. Nous

n'avons pas pu valablement déterminer cette erreur et nous l'avons estimée inférieure à 10 % dans le cas de bromoforme par exemple (voir Tableau I).

Nous notons que nos valeurs de $A_{v'' \rightarrow v}^{\text{gaz}}$, pour la molécule CHCl_3 sont inférieures à celles obtenues par la méthode d'extrapolation de WILSON et WELLS^(19,20). Par contre, pour la molécule CHBr_3 , nos résultats sont en assez bon accord avec ceux de ROBINSON⁽²¹⁾.

Le rapport $A_{0 \rightarrow 1} / A_{0 \rightarrow 2}$ dont la valeur excède en général l'unité n'est que de l'ordre de 0,06 pour le deutérochloroforme et de 0,16 pour le chloroforme. Cette anomalie ne semble pas pouvoir s'expliquer uniquement par la présence des bandes étrangères à la bande $2\nu_1$ des deux molécules. Une anharmonicité électrique importante pourrait en tenir compte.

Les résultats expérimentaux relatifs aux molécules CDCl_3 , CHCl_3 et CHBr_3 sont portés respectivement dans les Tableaux II, III et IV. Dans ces tableaux figurent :

- les fréquences d'absorption $\nu_{0 \rightarrow v}$ et les déplacements de fréquence $\Delta\nu_{0 \rightarrow v}$
- les constantes moléculaires x et ω_e , calculées à l'aide des équations

(12a) et les valeurs de $\bar{x}$ et $\bar{w}$, calculées à l'aide des équations (13) pour CHCl_3 et CHBr_3 . Pour ces deux molécules, nous calculons x et ω_e d'une part et $\bar{x}$ et $\bar{w}$ d'autre part à partir des transitions $0 \rightarrow 1$ et $0 \rightarrow 2$ relatives aux phases gazeuse et dissoute.

Pour CDCl_3 , on a déterminé x , y et ω_e d'une part, $\bar{x}$, $\bar{y}$ et $\bar{w}$ d'autre part à partir des transitions $0 \rightarrow 1$, $0 \rightarrow 2$ et $0 \rightarrow 3$. Dans l'équation (12a), nous négligeons toujours w , car $w \ll \omega_e$.

L'imprécision des mesures sur les fréquences fondamentale ν et harmonique 2ν et 3ν est respectivement de $0,3 \text{ cm}^{-1}$, $0,6 \text{ cm}^{-1}$ et 1 cm^{-1} .

Des valeurs obtenues par LASCOMBE⁽²²⁾, ANTILA⁽²³⁾ et SANDORFY⁽⁴⁾ sont indiquées dans les Tableaux II, III et IV.

Nous avons étudié quatre solvants parfaitement transparents dans le domaine d'absorption des vibreurs CD ou CH. Les mesures d'indice de réfraction vers 3000 cm^{-1} pour ces différents solvants ont donné les résultats suivants :

CCl_4 : 1,443 $(1,441^{(24)})$

C_2Cl_4 : 1,476

CS_2 : 1,586 $(1,576^{(24)})$

CCl_3Br : 1,473

TABLEAUX II_A ET II_B

II_A : Fréquences d'absorption $\nu_{0 \rightarrow 1}$, $\nu_{0 \rightarrow 2}$, $\nu_{0 \rightarrow 3}$ et déplacements de fréquence $\Delta \nu_{0 \rightarrow 1}$, $\Delta \nu_{0 \rightarrow 2}$, $\Delta \nu_{0 \rightarrow 3}$ de D-Chloroforme.

Solvant	$\nu_{0 \rightarrow 1}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{0 \rightarrow 2}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{0 \rightarrow 3}$ (cm ⁻¹)	$\Delta \nu_{0 \rightarrow 1}$ (cm ⁻¹)	$\Delta \nu_{0 \rightarrow 2}$ (cm ⁻¹)	$\Delta \nu_{0 \rightarrow 3}$ (cm ⁻¹)
Gaz	2263,9 2264 (22)	4460,63 (23)	6588,5			
CCl ₄	2252,4 2253,5 (22)	4435,2	6549,5	11,5	25,4	39,0
C ₂ Cl ₄	2252,0	4433,7	6550,0	11,9	26,9	38,5
CCl ₃ Br	2250,3	4430,6	6547,5	13,6	30,0	41,0

II_B : Constantes moléculaires de D-chloroforme gazeux et dissous

Solvant	x (cm ⁻¹)	$\bar{x}$ (cm ⁻¹)	y (cm ⁻¹)	$\bar{y}$ (cm ⁻¹)	ω_e (cm ⁻¹)	$\bar{\omega}$ (cm ⁻¹)
Gaz	32,4		- 0,267		2329,6	
CCl ₄		3,2		- 0,5		6,5
C ₂ Cl ₄		6,4		- 1,1		2,6
CCl ₃ Br		7,6		- 1,4		3,0

TABLEAUX III_A ET III_B

III_A : Fréquences d'absorption $\nu_{0 \rightarrow 1}$, $\nu_{0 \rightarrow 2}$ et déplacements de fréquence $\Delta\nu_{0 \rightarrow 1}$, $\Delta\nu_{0 \rightarrow 2}$ de chloroforme

Solvant	$\nu_{0 \rightarrow 1}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{0 \rightarrow 2}$ (cm ⁻¹)	$\Delta\nu_{0 \rightarrow 1}$ (cm ⁻¹)	$\Delta\nu_{0 \rightarrow 2}$ (cm ⁻¹)
Gaz	3032,9 3033 (4)	5941,4 5943 (4)		
CCl ₄	3018,2 3021 (4)	5906,2 5904 (4)	14,7 12 (4)	35,2 39 (4)
C ₂ Cl ₄	3018,1	5905,4	14,8	36,0
CS ₂	3007,1 3011 (4)	5886,1 5888 (4)	25,8 22 (4)	55,3 55 (4)
CCl ₃ Br	3015,8	5900,0	17,1	41,4

III_B : Constantes moléculaires de chloroforme gazeux et dissous

Solvant	x (cm ⁻¹)	$\bar{x}$ (cm ⁻¹)	w_e (cm ⁻¹)	$\bar{w}$ (cm ⁻¹)
Gaz	62,2		3157,3	
CCl ₄		2,9		8,9
C ₂ Cl ₄		3,2		8,4
CS ₂		1,9		22,1
CCl ₃ Br		3,6		9,9

TABLEAUX IV_A ET IV_B

IV_A : Fréquences d'absorption $\nu_{O\rightarrow1}$, $\nu_{O\rightarrow2}$ et déplacements de fréquence $\Delta\nu_{O\rightarrow1}$, $\Delta\nu_{O\rightarrow2}$ de bromoforme

Solvant	$\nu_{O\rightarrow1}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{O\rightarrow2}$ (cm ⁻¹)	$\Delta\nu_{O\rightarrow1}$ (cm ⁻¹)	$\Delta\nu_{O\rightarrow2}$ (cm ⁻¹)
Gaz	3048,3	5964,9		
CCl ₄	3029,8	5923,2	18,5	41,7
C ₂ Cl ₄	3029,8	5922,2	18,5	42,7
CS ₂	3018,2	5901,5	30,1	63,4
CCl ₃ Br	3027,2	5916,4	21,1	48,5

IV_B : Constantes moléculaires de bromoforme gazeux et dissous

Solvant	$\bar{x}$ (cm ⁻¹)	ω_e (cm ⁻¹)	$\bar{w}$ (cm ⁻¹)
Gaz	65,9	3180,1	
CCl ₄			13,8
C ₂ Cl ₄	2,4		12,8
CS ₂	2,9		26,9
CCl ₃ Br	1,6		14,8
	3,2		

III-4 - DISCUSSION

D'après les Tableaux II, III et IV, on remarque que le déplacement $\Delta v_{0 \rightarrow v}$ n'est pas proportionnel au nombre quantique v . En effet, d'après la relation (13), $\Delta v_{0 \rightarrow v}$ est fonction des quantités $\bar{w}$, $\bar{x}$ et $\bar{y}$. Les grandeurs $\bar{w}$, $\bar{x}$ et $(-\bar{y})$ étant toujours positives pour les molécules CDCl_3 , CHCl_3 et CHBr_3 , le déplacement est systématiquement supérieur à $v \bar{w}$.

Ayant choisi un potentiel intermoléculaire U , on peut déterminer l'expression de $\bar{w}$ donnée par la relation (15)

$$\Delta w = \bar{w} \approx -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q^2} \right)_e + \frac{3k_3}{w_e} \left(\frac{\partial U}{\partial q} \right)_e$$

La valeur théorique de $\bar{w}$ peut alors être comparée à sa valeur expérimentale. Pour le potentiel d'induction choisi, la valeur théorique de $\bar{w}^{\text{induction}}$ est sensiblement égale au premier terme en $(\partial^2 U / \partial q^2)_e$. Comme le déplacement Δw est positif, les grandeurs μ_e et $(\partial^2 U / \partial q^2)_e$ sont de même signe d'après la relation (26).

Mais pour le potentiel de dispersion choisi, la valeur théorique de $\bar{w}^{\text{dispersion}}$ se réduit au second terme en $(\partial U / \partial q)_e$. Δw étant toujours positif, et, dans nos cas, k_3 négatif, la quantité $(\partial U / \partial q)_e$ est alors négative. D'après la relation (38), on déduit que $(\partial \alpha / \partial q)_e$ est aussi négatif.

Valeurs calculées et observées de $\Delta\omega$

Mélange	$\frac{\Delta\omega_{\text{induction}}}{\omega_e}$	$\frac{\Delta\omega_{\text{dispersion}}}{\omega_e}$	$\frac{\Delta\omega_{\text{observé}}}{\omega_e}$
$\text{CDCl}_3 - \text{CCl}_4$	$0,160 \cdot 10^{-3}$	$0,327 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$
$\text{CDCl}_3 - \text{C}_2\text{Cl}_4$	$0,156 \cdot 10^{-3}$	$0,355 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$
$\text{CDCl}_3 - \text{CCl}_3\text{Br}$	$0,166 \cdot 10^{-3}$	$0,345 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$
$\text{CHCl}_3 - \text{CCl}_4$	$0,143 \cdot 10^{-3}$	$0,347 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
$\text{CHCl}_3 - \text{C}_2\text{Cl}_4$	$0,140 \cdot 10^{-3}$	$0,377 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
$\text{CHCl}_3 - \text{CS}_2$	$0,259 \cdot 10^{-3}$	$0,507 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$
$\text{CHCl}_3 - \text{CCl}_3\text{Br}$	$0,149 \cdot 10^{-3}$	$0,367 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$
$\text{CHBr}_3 - \text{CCl}_4$	$0,141 \cdot 10^{-3}$	$0,338 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$
$\text{CHBr}_3 - \text{C}_2\text{Cl}_4$	$0,135 \cdot 10^{-3}$	$0,368 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$
$\text{CHBr}_3 - \text{CS}_2$	$0,253 \cdot 10^{-3}$	$0,485 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$
$\text{CHBr}_3 - \text{CCl}_3\text{Br}$	$0,145 \cdot 10^{-3}$	$0,358 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$

D'après le Tableau V, on peut remarquer que ces forces de dispersion sont plus importantes que celles d'induction. Ce résultat recoupe les calculs de LE MEN⁽²⁵⁾. Celui-ci a en effet évalué les diverses contributions possibles aux interactions binaires entre une molécule dissoute et une molécule de solvant. En appliquant ce calcul au mélange $\text{HCl} - \text{CCl}_4$, il avait déjà mis en évidence que le terme de dispersion est le terme prépondérant.

Mais les contributions des forces d'induction et de dispersion dans le cas des mélanges étudiés sont faibles, car elles ne présentent que les 3 % et les 10 % de la valeur expérimentale. Il apparaît plusieurs raisons principales à cette non-concordance:

- d'une part, le dipôle considéré n'est pas exactement situé au centre de la cavité sphérique. Le choix de la position du dipôle oscillant dans la cavité est difficile ;
- d'autre part, la valeur du rayon a de la cavité obtenue à partir de la relation (22) est de l'ordre de $3 \text{ \AA}$ pour les différents solvants utilisés. Cette valeur est élevée devant celle du rayon moléculaire ($1,5 \text{ \AA}$), déterminée à partir des paramètres géométriques de la molécule.

Or, en fait, nous n'étudions que la liaison CH dont la longueur est de l'ordre de $1 \text{ \AA}$. Il serait souhaitable, pour le calcul du déplacement de fréquence $\Delta\omega$ dont l'expression analytique renferme un terme en a^{-3} , de prendre comme rayon de la sphère d'action, non celui de la molécule entière du soluté, mais au contraire celui relatif seulement à la liaison CH.

En effet, si l'on considère la molécule H-CX_3 centrée dans la cavité, on peut voir que l'influence du solvant sur la liaison CH, la seule qui nous intéresse, ne s'exerce pas à travers l'ensemble de la surface de la sphère, mais uniquement à travers la surface de la calotte sphérique, qui contient la liaison CH. Quant au restant de la surface de la cavité, il n'intervient pas dans le processus d'interaction solvant-liaison CH, le groupe X_3 formant en quelque sorte écran pour cette dernière. Par conséquent, la surface "utile" de la sphère d'action est notablement inférieure à l'aire de la cavité ainsi considérée. On pourrait donc, dans un modèle plus élaboré, définir une "surface efficace d'interaction" qui correspondrait à celui d'une sphère fictive creusée dans le diélectrique, de rayon $a \approx 1,5 \text{ \AA}$ au lieu de $3 \text{ \AA}$, et qui contiendrait la seule liaison CH. Compte tenu de la géométrie moléculaire ($r_{\text{CH}} \approx 1,07 \text{ \AA}$, $r_{\text{CX}} \approx 1,8 \text{ \AA}$) l'énergie d'interaction se trouverait affectée d'un facteur correctif de l'ordre de 0,5. Dans ce cas l'accord entre les valeurs théorique et expérimentale serait alors satisfaisant (de l'ordre de 60 %).

Enfin, dans la mesure où l'on adopte une valeur du rayon a , inférieure à $2 \text{ \AA}$, il faudrait tenir compte des interactions intermoléculaires à court rayon d'action, en particulier, des forces de répulsion.

REFERENCES

- (1)- A.D. BUCKINGHAM.- Proc. Roy. Soc. A 248, 169 (1958).
- (2)- A.D. BUCKINGHAM.- Proc. Roy. Soc. A 255, 32 (1960).
- (3)- A.D. BUCKINGHAM.- Trans. Far. Soc. 56, 753 (1960).
- (4)- G. DUROCHER, C. SANDORFY.- J. Mol. Spectros. 22, 347 (1967).
- (5)- P.V. HUONG, M. PERROT, G. TURRELL.- J. Mol. Spectros. 28, 341 (1968).
- (6)- P. BARCHEWITZ.- Spectroscopie Infrarouge I, Paris Gauthiers-Villars, (1961).
- (7)- A. LECUYER, M.M. DENARIEZ, P. BARCHEWITZ.- J.Chim. Phys.60,412 (1963).
- (8)- E. BAUER, M. MAGAT.- J. Phys. Rad. 9, 319 (1938).
- (9)- A.D.E. PULLIN.- Spectrochim. Acta. 13, 125 (1958).
- (10)- A.D.E. PULLIN.- Spectrochim. Acta. 16, 12 (1960).
- (11)- L. GALATRY, F. SCHULLER.- Proc. Roy. Soc. A 255, 155, (1960).
- (12)- C.J.F. BOTTCHER.- Theory of Electric Polarisation Amsterdam Elsevier (1952).
- (13)- W. HOLZER.- J. Mol. Spectros. 27, 522 (1968).
- (14)- R.C. HERMAN, K.E. SHULER.- J. Chem. Phys. 22, 481 (1954).
- (15)- A. LECUYER, M.M. DENARIEZ, P. BARCHEWITZ.- J. Chim.Phys.60,421 (1963).
- (16)- J.G. KIRKWOOD.- Phys. Z. 33, 57 (1932).
- (17)- R. ULBRICH.- Z. Naturforsch. 23A, 1323 (1968).
- (18)- I. ROSSI, NGUYEN-VAN-THANH, C. HAEUSLER.- Canad. J. Chem.47,3319 (1969).
- (19)- E.B. WILSON, A.J. WELLS.- J. Chem. Phys. 14, 578 (1946).
- (20)- A.H. THORNDIKE, A.J. WELLS, E.B. WILSON.- J. Chem. Phys.15,157 (1947).

- (21)- C.C. ROBINSON, S.A. TARE, H.W. THOMPSON.- Proc.Roy.Soc. A 269,492 (1962).
- (22)- J. LASCOMBE, J. DEVAURE, M.L. JOSIEN.- J.Chim.Phys. 61, 1271 (1964).
- (23)- R. ANTTILA.- Ann. Acad. Sci. Fenn. A 254 , 7 (1967).
- (24)- R.E. KAGARISE.- J. Opt. Soc. Am. 50, 36 (1960).
- (25)- J.F. LE MEN.- Thèse Doctorat d'Etat, Besançon (1967).

CHAPITRE IV

EFFETS DES INTERACTIONS MOLECULAIRES SUR LES INTENSITES

DES BANDES D'ABSORPTION

Il existe à l'heure actuelle de nombreux travaux relatifs à la mesure de nombre d'onde des centres de bande des molécules en solution. Cela est dû :

- d'une part, au fait que la précision dans le pointé des bandes d'absorption infrarouge obtenus à l'aide des spectromètres de type commercial est assez bonne ($\pm 1 \text{ cm}^{-1}$),
- d'autre part, la théorie relative aux effets de solvant sur le déplacement de fréquence a été développée avec rigueur.

Par contre, l'effet des interactions moléculaires sur les intensités et la forme des bandes a donné lieu à un nombre moindre de travaux, en particulier sur le plan expérimental. Cela tient aux difficultés à effectuer avec une précision suffisante les mesures d'intensité intégrée A^{solution} . En particulier, l'utilisation de solvants eux-mêmes plus

ou moins absorbants soulève de nombreux problèmes délicats. Enfin, au point de vue théorique, on peut dire qu'aucune explication satisfaisante des phénomènes observés n'a été donnée jusqu'à ce jour.

Nous rappellerons tout d'abord la définition et le calcul de l'intensité d'une bande d'absorption infrarouge.

IV-1 - EXPRESSION GENERALE DE L'INTENSITE INTEGREE $A_{v'' \rightarrow v'}^{\text{gaz}}$

L'absorption d'un rayonnement électromagnétique de fréquence $\nu_{v'' \rightarrow v'}$, (cm^{-1}) est due à la transition d'une molécule d'un état d'énergie $E_{v''}$ à un état d'énergie $E_{v'}$. Si $E_{v''} < E_{v'}$, on a :

$$\nu_{v'' \rightarrow v'}, (\text{cm}^{-1}) = \frac{E_{v'} - E_{v''}}{hc} \quad (1)$$

Supposons que les états $E_{v'}$ et $E_{v''}$ sont non dégénérés. Soient $I(\nu)$ et $\rho(\nu)$ l'intensité et la densité du rayonnement qui sont reliées par $I(\nu) = c \cdot \rho(\nu)$. Après passage à travers une couche d'épaisseur dl de molécules absorbantes et de section unité, on montre que la diminution d'intensité du rayonnement monochromatique par unité de temps a pour expression :

$$dI_v(l) = -k_v \rho(\nu) dl = -k_v I_v dl \quad (2)$$

où k_v est le coefficient d'absorption. Après intégration sur toute la longueur, il vient :

$$I_v(l) = I_0(\nu) e^{-k_v \cdot l} \quad (3)$$

I_0 et I désignant respectivement l'intensité lumineuse incidence et transmise. Pour un milieu d'épaisseur unité, on a :

$$\Delta I_v = k_v c \rho (v) \quad (4)$$

Si on considère toute la région spectrale d'absorption, le flux de l'énergie rayonnante absorbée est :

$$\Delta I = \int_{v_1}^{v_2} \Delta I_v = c \rho (v) \int_{v_1}^{v_2} k_v dv = c \rho (v) A \quad (5)$$

on suppose que la densité $\rho(v)$ est constante dans le domaine spectral d'absorption. A désigne le coefficient d'absorption intégré rapporté à l'unité de pression. La perte d'énergie par unité de volume et de temps s'écrit :

$$\Delta I = h c v \rho(v) B_{v'' \rightarrow v'} (N_{v''} - N_{v'}) \quad (6)$$

Par identification, il vient :

$$A = \int_{v_1}^{v_2} k_v dv = h v B_{v'' \rightarrow v'} (N_{v''} - N_{v'}) \quad (7)$$

$B_{v'' \rightarrow v'}$ est le coefficient d'absorption d'EINSTEIN défini par :

$$B_{v'' \rightarrow v'} = \frac{8\pi^3}{3h} \left[R^{v'' \rightarrow v'} \right]^2 \quad (8)$$

où $R^{v'' \rightarrow v'}$ est le moment de transition dipolaire correspondant à la transition vibrationnelle $v'' \rightarrow v'$.

$N_{v''}$ et $N_{v'}$ désignent respectivement le nombre de molécules par unité de volume dans les états initial et final de la transition.

Le coefficient $B_{V'' \rightarrow V'}$, est relié à la probabilité spectrale de transition $P(\nu)$ pour la molécule considérée par la relation :

$$P(\nu) = B_{V'' \rightarrow V'} \rho(\nu)$$

Soit F_0 la valeur moyenne du champ électrique F agissant sur la molécule de moment dipolaire μ tel que $F = F_0 \sin 2\pi\nu t$. Sachant que :

$$P = \frac{\pi^2}{3h^2} F_0^2 \left[R^{V'' \rightarrow V'} \right]^2 \quad (9)$$

on peut écrire :

$$B_{V'' \rightarrow V'} = \frac{1}{\rho(\nu)} \frac{\pi^2}{3h^2} F_0^2 \left[R^{V'' \rightarrow V'} \right]^2 \quad (10)$$

En portant cette dernière expression dans (7), il vient :

$$A_{V'' \rightarrow V'}^{\text{gaz}} = \nu_{V'' \rightarrow V'}^{\text{gaz}} \frac{1}{\rho(\nu)} \frac{\pi^2}{3h^2} F_0^2 (N_{V''} - N_{V'}) \cdot \left[R_{\text{gaz}}^{V'' \rightarrow V'} \right]^2 \quad (11)$$

En phase gazeuse dans le cas où la pression est suffisamment basse pour qu'il n'y ait pas d'interactions appréciables entre les molécules, le champ agissant sur une molécule donnée est le champ E du rayonnement électromagnétique. On montre que la valeur moyenne du champ admet l'expression suivante :

$$E_0^2 = 8\pi\rho(\nu) \quad (12)$$

Le coefficient d'absorption intégré A^{gaz} correspondant s'écrit donc finalement :

$$A_{v'' \rightarrow v'}^{\text{gaz}} = \frac{8\pi^3}{3h} (N_{v''} - N_{v'}) \nu_{v'' \rightarrow v'}^{\text{gaz}} \left[R_{\text{gaz}}^{v'' \rightarrow v'} \right]^2 \quad (13)$$

où $\nu_{v'' \rightarrow v'}^{\text{gaz}}$, désigne le nombre d'onde du centre de bande de la molécule à l'état gazeux.

Le nombre de molécules N_v dans l'état vibrationnel v défini par l'énergie E_v est donné par la loi de distribution de MAXWELL-BOLTZMANN où k est la constante de BOLTZMANN et T la température absolue :

$$N_v = N_0 e^{-E_v^0/kT} \quad (14)$$

N_0 est la population du niveau $v = 0$ et E_v^0 , l'énergie du niveau v , rapportée au niveau le plus bas $v = 0$, soit

$$E_v^0 = h c \nu \cdot v$$

L'équation (13) s'écrit :

$$A_{v'' \rightarrow v'}^{\text{gaz}} = \frac{8\pi^3}{3h} \nu_{v'' \rightarrow v'} N_0 (e^{-E_{v''}^0/kT} - e^{-E_{v'}^0/kT}) \left[R_{\text{gaz}}^{v'' \rightarrow v'} \right]^2 \quad (15)$$

Si l'on pose $\beta = hcv/kT$, l'équation (15) devient :

$$A_{v'' \rightarrow v'}^{\text{gaz}} = \frac{8\pi^3}{3h} \nu_{v'' \rightarrow v'} N_0 e^{-\beta \cdot v''} (1 - e^{-\beta \Delta v}) \left[R_{\text{gaz}}^{v'' \rightarrow v'} \right]^2 \quad (16)$$

D'une manière générale, le terme $e^{-\beta \Delta v}$ est négligeable devant l'unité ($e^{-\beta \Delta v} \ll 1$) dans le cas des vibreurs CH ou CD.

IV-1.2 - Contribution rotationnelle à l'intensité intégrée A^{gaz}

Dans la définition du coefficient d'absorption intégré, on a supposé que la molécule ne possédait qu'un mouvement vibrationnel, sans rotation. Or, les mesures d'intensité sont généralement faites sur le gaz de façon à supprimer les associations moléculaires ; la structure rotationnelle devient alors plus ou moins observable et on doit démontrer que l'intensité, définie uniquement à partir des états vibrationnels v' et v'' , est sensiblement la même si on tient compte du cas des états rotationnels J' et J'' associés aux états v' et v'' ⁽¹⁾.

Pour une molécule diatomique, les fréquences des raies relatives aux transitions de vibration-rotation

$$(v'', J'') \rightarrow (v' = v'' + \Delta v, J' = J'' + \Delta J)$$

sont données par l'expression :

$$\nu_{v'', J''}^{v', J'} = \nu_{v'' \rightarrow v'} + (B_{v'} + B_{v''})m + (B_{v'} - B_{v''})m^2 \quad (17)$$

avec $m = J + 1$, si $\Delta J = + 1$ (raies de la branche R)

$m = - J$, si $\Delta J = - 1$ (raies de la branche P)

Le nombre de molécules dans l'état J est proportionnel à $(2J + 1) \cdot e^{-E_J/kT}$; $(2J+1) = g_J$ définissant la dégénérescence du niveau J , d'où :

$$N_{v, J} = N_{v, 0} \cdot (2J+1) \cdot e^{-E_J/kT} \quad (18)$$

$N_{v,0}$ définit le nombre de molécules dans l'état $v \rightarrow 0$, et $J = 0$. Le nombre total de molécules dans l'état v et dans tous les états J est :

$$N_v = \sum_{J=0}^{\infty} N_{v,J} = N_{v,0} \sum_J (2J + 1) e^{-E_J/kT} \quad (19)$$

Posons :

$$Q_r = \sum_J (2J + 1) e^{-E_J/kT} \quad (20)$$

où Q_r désigne la fonction de partition relative à la rotation. On a :

$$N_v = N_{v,0} \cdot Q_r$$

d'où :

$$N_{v,0} = N_v / Q_r \quad \text{et} \quad N_{v,J} = \frac{N_v}{Q_r} \cdot g_J e^{-E_J/kT}$$

En tenant compte de la rotation, la formule (16) devient par substitution de $A_{v'' \rightarrow v}$, relatif à la vibration pure, par $A_{v'' \rightarrow v}^{\text{vib.rot.}}$ correspondant à la vibration et la rotation :

$$A_{v'' \rightarrow v}^{\text{vib.rot.}} = \sum_{J'', J'} A^{v'', J'' \rightarrow v', J'}$$

La sommation sur J'' et J' tient compte des règles de sélection sur $J : \Delta J = \pm 1$.

Ecrivons alors simplement :

$$A_{v'' \rightarrow v}^{\text{vib.rot.}} = \sum_{J'', \Delta J} A^{v'', J'' \rightarrow v', J'}$$

avec :

$$A_{v'', J'' \rightarrow v', J'} = \frac{8\pi^3}{3h} v_{v'', J'' \rightarrow v', J'} N_{v'', J''} (1 - e^{-\beta \Delta v}) [R_{v'', J'' \rightarrow v', J'}]^2 \quad (21)$$

et

$$R_{v'', J'' \rightarrow v', J'} = \sum_{M'', \Delta M} R_{v'', J'', M'' \rightarrow v', J', M'}$$

La sommation sur M'' et M' tient compte des règles de sélection sur M : $\Delta M = 0, \pm 1$. M désigne le nombre quantique magnétique défini par $J \geq |M|$.

La grandeur $R_{v'', J'' \rightarrow v', J'}$ s'écrit :

$$R_{v'', J'' \rightarrow v', J'} = \sum_{M'', \Delta M} \langle v', J', M' | \mu(r, \theta, \varphi) | v'', J'', M'' \rangle \quad (22)$$

Si on ne tient pas compte de l'interaction entre la vibration et la rotation, l'équation (17) s'écrit :

$$v_{v'', J'' \rightarrow v', J'} = v_{v'' \rightarrow v'} + 2 B m \quad (17 \text{ bis})$$

en posant $B_{v'} = B_{v''} = B$. Les règles de sélection sont les suivants :

$$m = J + 1, \quad \text{si } \Delta J = +1 \quad \text{et} \quad m = -J, \quad \text{si } \Delta J = -1$$

Le moment dipolaire de transition est le produit de deux fonctions, l'une radiale dépendant de r et l'autre angulaire, fonction de θ et φ , de sorte que :

$$R^{V'', J'' \rightarrow V', J'} = R^{V'' \rightarrow V'} \sum_{M'', \Delta M} R^{J'', M'' \rightarrow J', M'} = R^{V'' \rightarrow V'} \cdot R^{J'' \rightarrow J'}$$

L'équation (21) s'écrit alors :

$$A^{V'', J'' \rightarrow V', J'} = \frac{8\pi^3}{3h} N_{V''} (1 - e^{-\beta \Delta V}) \frac{g_{J''}}{Q_r} (v_{V'' \rightarrow V'} + 2Bm) e^{-E_{J''}/kT} \times [R^{V'' \rightarrow V'}]^2 [R^{J'' \rightarrow J'}]^2 \quad (23)$$

L'intensité intégrée $A_{V'' \rightarrow V'}^{\text{vib.rot}}$ de la bande de vibration-rotation est alors égale à

$$A_{V'' \rightarrow V'}^{\text{vib.rot}} = \sum_{J'', \Delta J} A^{V'', J'' \rightarrow V', J'} = \frac{8\pi^3}{3h} N_{V''} (1 - e^{-\beta \Delta V}) [R^{V'' \rightarrow V'}]^2 \cdot \sum_{J'', \Delta J} \frac{g_{J''}}{Q_r} (v_{V'' \rightarrow V'} + 2Bm) e^{-E_{J''}/kT} [R^{J'' \rightarrow J'}]^2$$

Pour une molécule linéaire, on démontre qu'on a :

$$[R^{J'' \rightarrow J'}]^2 = \left(\frac{J''+1}{2J''+1} \right)_{\Delta J=+1} + \left(\frac{J''}{2J''+1} \right)_{\Delta J=-1} \quad (25)$$

On peut alors expliciter la somme de l'équation (24)

$$\sum_{J'', \Delta J} v_{V'' \rightarrow V'} = \sum_{J''=0}^{\infty} \frac{g_{J''} \cdot e^{-E_{J''}/kT}}{Q_r} + \frac{2B}{Q_r} \sum_{J''=0}^{\infty} \left[(J''+1) \frac{(J''+1)}{(2J''+1)} - J'' \frac{J''}{(2J''+1)} \right] g_{J''} e^{-E_{J''}/kT}$$

soit :

$$\sum_{J'', \Delta J} = v_{V'' \rightarrow V'} + \frac{2B}{Q_r} \sum_{J''=0}^{\infty} \frac{(J''+1)^2 - J''^2}{(2J''+1)} \cdot g_{J''} \cdot e^{-E_{J''}/kT}$$

Il vient finalement

$$\sum_{J'', \Delta J} = \nu_{V'' \rightarrow V'} + 2B \quad (26)$$

L'intensité intégrée $A_{V'' \rightarrow V'}^{\text{vib.rot.}}$ s'écrit alors :

$$A_{V'' \rightarrow V'}^{\text{vib.rot.}} = \frac{8\pi^3}{3h} N_{V''} (1 - e^{-\beta \Delta \nu}) (\nu_{V'' \rightarrow V'} + 2B) [R^{V'' \rightarrow V'}]^2 \quad (27)$$

$$\approx A_{V'' \rightarrow V'} \left(1 + \frac{2B}{\nu_{V'' \rightarrow V'}} \right)$$

Le terme rotationnel $2B$ étant toujours petit devant ν

($2B_e \approx 30 \text{ cm}^{-1}$ pour la molécule fictive diatomique $\text{H} - \text{CX}_3$, $\nu_{\text{CH}} \approx 3000 \text{ cm}^{-1}$)

on peut écrire :

$$A_{V'' \rightarrow V'}^{\text{vib.rot.}} \approx A_{V'' \rightarrow V'}$$

La théorie faite uniquement en tenant compte de la vibra-

tion est donc applicable, avec une excellente approximation, aux molécules

à l'état gazeux (et à l'état dissous, où la rotation, suivant les mélanges

étudiés, est encore existante), surtout si l'on tient compte des importantes

erreurs expérimentales (de 5 à 10 %) dans la mesure des intensités intégrées.

IV-2 - CALCUL DE L'INTENSITE INTEGREE A^{solution}

Considérons la formule (11) relative à l'état gazeux :

$$A_{\nu'' \rightarrow \nu'}^{\text{gaz}} = \nu_{\nu'' \rightarrow \nu'}^{\text{gaz}} \cdot \frac{\pi^2}{\rho(\nu)} \cdot \frac{E_0^2}{3h} (N_{\nu''} - N_{\nu'}) \left[\int_{\tau} \psi_{\nu'}^{\text{gaz}} \cdot \mu^{\text{gaz}} \cdot \psi_{\nu''}^{\text{gaz}} d\tau \right]^2$$

Dans cette expression E_0 désigne le champ électrique auquel est soumise la molécule à l'état gazeux.

Nous allons déduire l'expression correspondante pour la molécule en solution. Tout d'abord -en première approximation- nous admettons que les valeurs de N_{ν} et de ψ_{ν} sont les mêmes pour les états gazeux et dissous. Evaluons ensuite la valeur effective du champ électrique agissant sur la molécule dissoute.

Soit $E^{\text{diélectrique}}$ la valeur moyenne du champ électrique du rayonnement électromagnétique dans le solvant. La constance du vecteur de POYNTING permet d'écrire :

$$E_0^2 = n \cdot E^{\text{diélec.}^2}$$

La valeur moyenne du champ dans le diélectrique admet alors l'expression :

$$E^{\text{diélec.}^2} = 8\pi\rho(\nu)/n.$$

Dans la théorie de DEBYE, le champ moyen interne, qui agit sur une molécule de soluté dans sa cavité sphérique a pour expression :

$$F^{\text{interne}} = \frac{n^2 + 2}{3} E^{\text{diélectrique}}$$

DEBYE considère la molécule de soluté qui se polarise sous l'action du champ moyen F^{interne} ; par contre, il ne tient pas compte du champ de réaction R, résultant de la polarisation du milieu environnant par la molécule de soluté elle-même. Il vient alors :

$$A_{v'' \rightarrow v'}^{\text{solution}} = v_{v'' \rightarrow v'}^{\text{solution}} \cdot \frac{1}{\rho \cdot (v)} \cdot \frac{\pi^2}{3h} F^{\text{interne}} (N_v, -N_{v''}) \left[R_{\text{solution}}^{v'' \rightarrow v'} \right]^2 \quad (11\text{bis})$$

avec :

$$F^{\text{interne}} = \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \cdot \frac{E_0^2}{n} \quad (28)$$

A condition que la fonction d'onde ψ_v soit la même pour les états gazeux et dissous, la grandeur $\left[R_{\text{solution}}^{v'' \rightarrow v'} \right]^2$ est égale à $\left[\int_{\tau} \psi_v, M \psi_{v''} d\tau \right]^2$, où M représente le moment dipolaire relatif à l'ensemble : c'est la somme du moment dipolaire de la molécule dissoute et des moments des molécules de solvant, induites par la molécule de soluté.

En substituant (28) dans (11) et en tenant compte des remarques précédentes, il vient :

$$\frac{\left[A_{v'' \rightarrow v'}^{\text{solution}} \right]_{\text{exp}}}{\left[A_{v'' \rightarrow v'}^{\text{gaz}} \right]_{\text{exp}}} = \frac{v_{v'' \rightarrow v'}^{\text{solution}}}{v_{v'' \rightarrow v'}^{\text{gaz}}} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{1}{n} \cdot \frac{\left[\int_{\tau} \psi_v, M \psi_{v''} d\tau \right]^2}{\left[\int_{\tau} \psi_v, \mu \psi_{v''} d\tau \right]^2} \quad (29)$$

Dans la relation (29), le facteur $(n^2+2)^2/9n$ rend compte d'un effet du milieu universel, et les autres grandeurs v^{solution} et M traduisent les effets intermoléculaires proprement dits.

Si on développe le moment M en série de puissances par rapport à q :

$$M = M_e + \frac{1}{1!} \left(\frac{\partial M}{\partial q} \right)_e q + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 M}{\partial q^2} \right)_e q^2 + \dots + \frac{1}{j!} \left(\frac{\partial^j M}{\partial q^j} \right)_e q^j + \dots$$

où M_e représente le moment dipolaire apparent, l'équation (29) peut se mettre sous la forme :

$$\frac{\left[A_{v'' \rightarrow v'}^{\text{solution}} \right]_{\text{exp}}}{\left[A_{v'' \rightarrow v'}^{\text{gaz}} \right]_{\text{exp}}} \cdot \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} = \frac{v_{v'' \rightarrow v'}^{\text{solution}}}{v_{v'' \rightarrow v'}^{\text{gaz}}} \cdot \frac{\left[R_{\text{solution}}^{v'' \rightarrow v'} \right]^2}{\left[R_{\text{gaz}}^{v'' \rightarrow v'} \right]^2} \quad (30)$$

avec :

$$R_{\text{solution}}^{v'' \rightarrow v'} = \sum_j \frac{1}{(j!)} \left(\frac{\partial^j M}{\partial q^j} \right)_e R_j^{v'' \rightarrow v'}$$

et :

$$R_j^{v'' \rightarrow v'} = \langle v' | q^j | v'' \rangle$$

IV-2.1 - Calcul des coefficients $\left(\frac{\partial M}{\partial q}\right)_e$ et $\left(\frac{\partial^2 M}{\partial q^2}\right)_e$

Explicitons l'équation (30) dans le cas des transitions

$0 \rightarrow 1$ et $0 \rightarrow 2$. On obtient alors le système d'équations suivant :

$$\frac{\left[A_{0 \rightarrow 1}^{\text{solution}}\right] \exp \frac{g n}{(n^2+2)^2}}{\left[A_{0 \rightarrow 1}^{\text{gaz}}\right]_{\text{exp}}} = \frac{v_{0 \rightarrow 1}^{\text{solution}}}{v_{0 \rightarrow 1}^{\text{gaz}}} \left[\frac{\left(\frac{\partial M}{\partial q}\right)_e R_1^{0 \rightarrow 1} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 M}{\partial q^2}\right)_e R_2^{0 \rightarrow 1}}{\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_e R_1^{0 \rightarrow 1} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2}\right)_e R_2^{0 \rightarrow 1}} \right]^2 \quad (31)$$

$$\frac{\left[A_{0 \rightarrow 2}^{\text{solution}}\right] \exp \frac{g n}{(n^2+2)^2}}{\left[A_{0 \rightarrow 2}^{\text{gaz}}\right]_{\text{exp}}} = \frac{v_{0 \rightarrow 2}^{\text{solution}}}{v_{0 \rightarrow 2}^{\text{gaz}}} \left[\frac{\left(\frac{\partial M}{\partial q}\right)_e R_1^{0 \rightarrow 2} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 M}{\partial q^2}\right)_e R_2^{0 \rightarrow 2}}{\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_e R_1^{0 \rightarrow 2} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2}\right)_e R_2^{0 \rightarrow 2}} \right]^2$$

Dans le chapitre III nous avons déjà calculé les coefficients $\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_e$ et $\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2}\right)_e$ à l'aide des valeurs de $A_{v'' \rightarrow v}^{\text{gaz}}$ et $v_{v'' \rightarrow v}^{\text{gaz}}$. La connaissance des quantités $A_{v'' \rightarrow v}^{\text{solution}}$ (Tableau VI) et $v_{v'' \rightarrow v}^{\text{solution}}$ (Tableaux III et IV) nous permet d'atteindre pour les molécules CHCl_3 et CHBr_3 les valeurs expérimentales de $\left(\frac{\partial M}{\partial q}\right)_e^{\text{exp.}}$ et $\left(\frac{\partial^2 M}{\partial q^2}\right)_e^{\text{exp.}}$, si on suppose que les dérivées $\left(\frac{\partial^j \mu}{\partial q^j}\right)_e$ et $\left(\frac{\partial^j M}{\partial q^j}\right)_e$ sont de même signe. Quatre solvants ont été étudiés: CCl_4 , C_2Cl_4 , CS_2 et CCl_3Br . Les résultats sont rassemblés dans le tableau VI.

MELANGE	solution $A_{0 \rightarrow 1}$ (cm. mole ⁻¹)	solution $A_{0 \rightarrow 2}$ (cm. mole ⁻¹)	$\left(\frac{\partial M}{\partial q}\right)_{\text{exp}}$ Debye	$\left(\frac{\partial^2 M}{\partial q^2}\right)_{\text{exp}}$ Debye	$\left(\frac{\partial M}{\partial q}\right)_{\text{calc}}$ Debye
CHCl ₃ -CCl ₄	5,60.10 ⁵ 6,03.10 ⁵ (2) 6,30.10 ⁵	1,14.10 ⁵	± 3,67.10 ⁻²	± 1,66.10 ⁻²	± 2,02.10 ⁻²
CHCl ₃ -C ₂ Cl ₄	4,75.10 ⁵	0,94.10 ⁵	± 3,33.10 ⁻²	± 1,49.10 ⁻²	± 2,06.10 ⁻²
CHCl ₃ -CS ₂	4,86.10 ⁵ 5,96.10 ⁵ (3)	0,99.10 ⁵	± 3,24.10 ⁻²	± 1,47.10 ⁻²	± 2,04.10 ⁻²
CHCl ₃ -CCl ₃ Br	4,05.10 ⁵	0,94.10 ⁵	± 3,11.10 ⁻²	± 1,52.10 ⁻²	± 2,10.10 ⁻²
CHBr ₃ -CCl ₄	13,41.10 ⁵ 14,57.10 ⁵ (2)	1,26.10 ⁵	± 5,46.10 ⁻²	± 1,49.10 ⁻²	± 3,93.10 ⁻²
CHBr ₃ -C ₂ Cl ₄	10,29.10 ⁵	1,18.10 ⁵	± 4,78.10 ⁻²	± 1,50.10 ⁻²	± 3,94.10 ⁻²
CHBr ₃ -CS ₂	12,90.10 ⁵	1,30.10 ⁵	± 5,11.10 ⁻²	± 1,46.10 ⁻²	± 3,85.10 ⁻²
CHBr ₃ -CCl ₃ Br	9,40.10 ⁵	1,19.10 ⁵	± 4,59.10 ⁻²	± 1,53.10 ⁻²	± 3,99.10 ⁻²

Quelques valeurs de $(A_{0 \rightarrow 1}^{\text{solution}})_{\text{exp}}$, obtenues par des méthodes d'extrapolation y figurent également^(2,3).

IV-2.2 - Signification des coefficients $\left(\frac{\partial M}{\partial q}\right)_e$ et $\left(\frac{\partial^2 M}{\partial q^2}\right)_e$.

Considérons avec BUCKINGHAM, la solution comme étant composée d'un assemblage de sphères S, de rayon petit par rapport à $\frac{1}{v}$ (cm), où v est la fréquence de la bande étudiée. Chaque sphère S, de moment dipolaire M, comprend alors une seule molécule de soluté entouré de solvant. Ce même modèle a d'ailleurs été utilisé par KIRKWOOD⁽⁴⁾ dans sa théorie diélectrique datant de 1939.

D'après ONSAGER (Chapitre III) m, le moment dipolaire de la molécule de soluté et de ses voisines immédiates (pourvues de charges fictives dues à la polarisation) comprises dans une petite sphère s, s'écrit :

$$m = \frac{\mu}{(1-f\alpha)}$$

KIRKWOOD a obtenu l'expression suivante :

$$M = D m = D \frac{\mu}{(1-f\alpha)} \quad (32)$$

avec

$$D = \frac{g n^2}{(n^2 + 2)(2n^2 + 1)}$$

L'équation (32) peut s'écrire :

$$M = D \left[\frac{\mu_e}{(1-f(\epsilon)\alpha)} + \frac{\left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right)_e q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2\mu}{\partial q^2}\right)_e q^2}{(1-f(n^2)\alpha)} \right] \quad (33)$$

Dérivons par rapport à la coordonnée normale q , relative à la vibration CH; il vient alors :

$$\left(\frac{\partial M}{\partial q}\right)_e = D \left[\frac{\left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right)_e}{(1-f(n^2)\alpha_e)} + \frac{\mu_e f(\epsilon) \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_e}{(1-f(\epsilon)\alpha_e)^2} \right] \quad (34)$$

Si on développe $1/(1-f\alpha)^m$ en série de puissances par rapport à $f\alpha$, qui est toujours petit devant l'unité, on obtient :

$$\left(\frac{\partial M}{\partial q}\right)_e = D(n^2) \left[\left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right)_e (1+f(n^2)\alpha_e) + \mu_e f(\epsilon) \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_e (1+2f(\epsilon)\alpha_e) \right] \quad (35)$$

D'après la théorie d'ONSAGER :

$$f(\epsilon) = \frac{2}{a^3} \frac{(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)} \quad \text{et} \quad f(n^2) = \frac{2}{a^3} \cdot \frac{(n^2 - 1)}{(2n^2 + 1)}$$

Une expression analogue s'obtient facilement pour $(\partial^2 M / \partial q^2)_e$.

La valeur théorique de la quantité $(\partial M / \partial q)_e^{\text{calc}}$ peut être calculée d'après la relation (35). Nous avons adopté les valeurs numériques suivantes pour les deux molécules CHCl_3 et CHBr_3 : les quantités $(\partial\mu/\partial q)_e$ sont celles du Tableau I, μ_e est pris égal à $0,7 \text{ D}^{(3)}$, $(\partial\alpha/\partial r)_e$ est celle publiée par HOLZER⁽⁵⁾. Rappelons que la relation entre q et $(r-r_e)$ est la suivante :

$$q = \left(\frac{\omega_e}{2B_e} \right)^{1/2} \left(\frac{r - r_e}{r_e} \right)$$

Enfin, nous avons pris $a = 1,5 \text{ \AA}$ (Cf. Chapitre IV).

L'accord entre les valeurs expérimentales et calculées de $(\partial M / \partial q)_e$ est dans le cas de CHCl_3 de 60 % et dans le cas de CHBr_3 de 80 %. Les valeurs calculées sont inférieures aux valeurs expérimentales. Les principales approximations faites sont les suivantes :

- l'hypothèse de la symétrie sphérique pour la cavité d'ONSAGER
- la polarisabilité isotrope de la molécule fictive diatomique $\text{H} - \text{CX}_3$
- l'hypothèse d'identité pour les grandeurs $N_{v''}$ et ψ respectivement pour les états gazeux et dissous. Ces approximations sont suffisantes pour expliquer les écarts que nous avons observés.

REFERENCES

- (1)- R. BARCHEWITZ.- Diplôme d'Etudes Supérieures. Paris (1963).
- (2)- C.C. ROBINSON, S.A. TARE, H.W. THOMPSON.- Proc. Roy. Soc.A 269, 492 (1962).
- (3)- M.M. DENARIEZ.- Thèse Doctorat 3ème cycle, Paris (1962).
- (4)- J. KIRKWOOD.- J. Chem. Phys. 7, 911, (1939).
- (5)- W. HOLZER.- J. Mol. Spectros. 27, 522, (1968).

V - EFFETS DES INTERACTIONS MOLECULAIRES SUR LE PROFIL DE BANDE

L'étude des spectres d'absorption infrarouge des molécules à l'état gazeux et à l'état liquide a permis d'obtenir des données intéressantes relatives à la rotation moléculaire dans ces systèmes.

En mécanique quantique, nous disposons de la représentation de SCHRÖDINGER et de celle de HEISENBERG. La première est particulièrement appropriée à l'étude des gaz, pour lesquels les raies de vibration-rotation sont séparées et où les fonctions d'onde moléculaires sont susceptibles d'être calculées avec précision. On étudie alors des transitions entre différents états indépendants du temps, ce qui a été réalisé dans le chapitre précédent.

La seconde représentation s'applique avec succès à la phase condensée pour laquelle -du fait des interactions moléculaires- les raies de vibration-rotation ne forment plus qu'un continuum, dont on n'observe que le profil. On doit alors résoudre un problème à N corps, qui peut être traité à l'aide des fonctions de corrélation temporelle. Nous allons voir ultérieurement que la forme de la bande est la transformée de FOURIER de la fonction de corrélation temporelle de la composante du moment dipolaire de transition suivant l'axe moléculaire.

V-1 - Expression des fonctions de corrélation temporelle

Nous nous proposons de relier le coefficient d'absorption infrarouge ($k(\omega)$ pour les gaz, $\alpha(\omega)$ pour les solutions) à la fonction de corrélation temporelle du moment dipolaire⁽¹⁾. La fréquence angulaire ω est définie par : $\omega = 2\pi\nu$ (ν étant le nombre d'onde en cm^{-1}).

Soit $\vec{E} = R_e \vec{E}_0 \cdot e^{i\omega t}$ la partie réelle du champ électrique de l'onde électromagnétique incidente. L'hamiltonien d'interaction entre l'onde et une des N molécules du système peut être représentée par $H_i = - \vec{E} \cdot \vec{m}_i$, où $\vec{m}_i$ désigne le moment dipolaire de transition de la molécule (i).

La réponse à la perturbation créée par l'onde, observée sur la moyenne des composantes m_{iz} des moments $\vec{m}_i$, relatifs aux molécules vibrantes et tournantes, est :

$$\langle m_{iz} \rangle_{\text{ROT.VIB.}} = R_e \chi(\omega) \cdot E_0 e^{i\omega t} \quad (1)$$

Pour un système isotrope, la susceptibilité diélectrique $\chi^e(\omega)$ est un scalaire qui admet comme expression :

$$\chi(\omega) = \chi(0) - i\omega \int_0^\infty \Phi(t) \cdot e^{-i\omega t} dt \quad (2)$$

avec

$$\Phi(t) = \frac{1}{kT} \langle \vec{m}_i(0) \cdot \vec{m}_i(t) \rangle_{\text{ROT.VIB.}} \quad (3)$$

Décomposons $\chi(\omega)$ en ses parties réelle et imaginaire :

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i \chi''(\omega) \quad (4)$$

La grandeur $\chi''(\omega)$ est reliée au coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ par la relation :

$$\alpha(\omega) = \frac{V \cdot 4\pi\omega}{N \cdot n \cdot c} \cdot \chi''(\omega) \quad (5)$$

où n désigne l'indice de réfraction du milieu, N/V est la concentration en molécules actives.

On démontre que pour un milieu isotrope on a :

$$\alpha(\omega) = \frac{V \cdot 2\pi\omega}{N \cdot 3nc} \cdot \frac{(1 - e^{-\hbar\omega/kT})}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \langle \vec{m}_i(0) \cdot \vec{m}_i(t) \rangle_{\text{ROT.VIB.}} dt \quad (6)$$

Dans l'équation (6) le facteur $(1 - \exp(-\hbar\omega/kT))$ tient compte de l'émission induite.

Suivant le formalisme d'HEISENBERG, l'opérateur $\vec{m}_i(t)$ s'écrit⁽²⁾ :

$$\vec{m}_i(t)_{\text{ROT.VIB.}} = e^{i\hbar^{-1}(H_v + H_r + U)t} \vec{m}_i(0) \cdot e^{-i\hbar^{-1}(H_v + H_r)t} \quad (7)$$

L'expression précédente suppose qu'il n'y a pas de couplage entre les mouvements de vibration et de rotation de la molécule absorbante. Dans la relation (6) la fonction de corrélation temporelle

$\langle \vec{m}_1(0) \cdot \vec{m}_1(t) \rangle_{\text{ROT.VIB.}}$ n'est bien définie que lorsque l'énergie d'interaction soluté-solvant U est faible, ce qui est le cas pour les forces de VAN DER WAALS dans les mélanges étudiés.

Si $E_{V''}$ et E_V , désignent les énergies du niveau vibrationnel de départ et d'arrivée, nous pouvons écrire :

$$\exp(i\hbar^{-1} H_V t) \cdot \vec{m}_1(0) \cdot \exp(-i\hbar^{-1} H_V t) = \exp(i\omega_0 t) \cdot \vec{m}_1(0) \quad (8)$$

où $\omega_0 = (E_V - E_{V''})/\hbar$ est la fréquence angulaire vibrationnelle du centre de bande de la molécule à l'état gazeux. L'équation (7) devient ainsi :

$$\vec{m}_1(t)_{\text{ROT.VIB.}} = \exp(i\hbar^{-1} H_R t) \exp(i\omega_0 t) \vec{m}_1(0) \exp(-i\hbar^{-1} H_R t)$$

soit :

(9)

$$\vec{m}_1(t)_{\text{ROT.VIB.}} = \exp(i\omega_0 t) \cdot \vec{m}_1(t)_{\text{ROT.}}$$

Dans cette dernière expression $\vec{m}_1(t)_{\text{ROT.}}$ exprime le changement d'orientation de l'axe moléculaire en fonction du mouvement de rotation seul.

En tenant compte de ce résultat, la relation (6) s'écrit :

$$\alpha(\omega) = \frac{V \cdot 2\pi\omega}{N \cdot 3nc} \cdot \frac{(1 - e^{-\hbar\omega/kT})}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(\omega - \omega_0)t} \langle \vec{m}_1(0) \vec{m}_1(t) \rangle_{\text{ROT}} dt \quad (10)$$

et on obtient finalement :

$$\langle \vec{m}_i(0) \vec{m}_i(t) \rangle_{ROT} = \frac{N \cdot 3nc}{V \cdot 4\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{i(\omega - \omega_0)t}}{\omega(1 - e^{-\hbar\omega/kT})} \alpha(\omega) d\omega \quad (11)$$

Si nous utilisons les fonctions de corrélation rotationnelle normalisées, il s'ensuit que :

$$\Phi_n(t) = \frac{\langle \vec{m}_i(0) \vec{m}_i(t) \rangle_{ROT}}{\langle \vec{m}_i(0) \vec{m}_i(0) \rangle} = \langle \vec{u}(0) \vec{u}(t) \rangle_{ROT} \quad (12)$$

où $\vec{u} = \frac{\vec{m}_i}{|\vec{m}_i|}$ est le vecteur unitaire colinéaire au moment dipolaire de transition $\vec{m}_i$. Le profil de bande observé est finalement représenté par la fonction :

$$\hat{I}(\omega) = \frac{N \cdot 3nc}{V \cdot 4\pi^2} \cdot \frac{\alpha(\omega)}{\omega(1 - e^{-\hbar\omega/kT})} = \frac{\alpha(\omega)}{\omega(1 - e^{-\hbar\omega/kT})} \quad (13)$$

$$\frac{\int_{\text{bande}} N \cdot 3nc}{V \cdot 4\pi^2} \cdot \frac{\alpha(\omega) d\omega}{\omega(1 - e^{-\hbar\omega/kT})} = \frac{\int_{\text{bande}} \alpha(\omega) d\omega}{\int_{\text{bande}} \omega(1 - e^{-\hbar\omega/kT}) d\omega}$$

La grandeur $\hat{I}(\omega)$ est exactement la transformée de Fourier de la fonction de corrélation temporelle $\vec{u}(t)$:

$$\hat{I}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \vec{u}(0) \vec{u}(t) \rangle_{ROT} e^{-i(\omega - \omega_0)t} dt \quad (14)$$

et la fonction de corrélation temporelle normalisée $\Phi_n(t)$ devient :

$$\Phi_n(t) = \langle \vec{u}(0) \vec{u}(t) \rangle_{ROT} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(\omega - \omega_0)t} \hat{I}(\omega) d\omega \quad (15)$$

V-2 - Application aux spectres infrarouges des haloformes

Les figures 12 et 13 représentent les courbes $\alpha(\nu)$ en fonction de ν de la bande ν_1 de la molécule CHCl_3 en solution dans CCl_4 et CS_2 . On remarque une dissymétrie du profil de bande du côté des fréquences élevées ; la bande est beaucoup plus fine en solution CS_2 qu'en solution CCl_4 . Les mêmes observations sont encore valables pour la bande ν_1 de la molécule CHBr_3 en solution.

Nous avons calculé la fonction $\bar{\Phi}_n(t)$ d'après la relation (15) pour la bande ν_1 des molécules CHCl_3 et CHBr_3 à l'état gazeux et en solution dans CCl_4 et dans CS_2 (figures 14 et 15). Nous remarquons que pour les deux molécules étudiées la courbe relative au solvant CCl_4 se place entre celle du gaz et celle du solvant CS_2 . On en déduit que la molécule de soluté est davantage perturbée par CS_2 que par CCl_4 . Autrement dit, les molécules de soluté peuvent effectuer un mouvement de rotation plus facilement en solution CCl_4 qu'en solution CS_2 .

Ce résultat est en accord avec le fait que le déplacement de fréquence harmonique $\bar{W}$ est plus grand pour les solutions CS_2 que pour les solutions CCl_4 (Cf. Tableaux III et IV). Le phénomène est lié en outre à la géométrie de la molécule de solvant. La molécule CCl_4 est de symétrie sphérique, alors que la molécule CS_2 est linéaire. Ainsi cette dernière pourrait présenter davantage de résistance au mouvement général de la molécule de soluté.

REFERENCES

- (1) - M. DUPUIS.- Thèse Doctorat d'Etat, PARIS (1969).
- (2) - R.G. GORDON.- J. Chem. Phys. 43, 1307 (1965).

CONCLUSION

Nous avons étudié les molécules d'haloforme CDCl_3 , CHCl_3 et CHBr_3 d'une part à l'état gazeux, d'autre part à l'état dissous dans des solvants peu polaires ou non polaires.

Un spectromètre de type CZERNY de résolution expérimentale de l'ordre de 75.000, a permis d'étudier vers $1,7 \mu$ la bande première harmonique $2\nu_1$ des haloformes CHCl_3 et CHBr_3 à l'état GAZEUX. La bande fondamentale ν_1 de ces molécules à $3,3 \mu$ a été étudiée à l'aide d'un spectromètre du type PFUND de résolution de l'ordre de 10.000. Nous avons déterminé le centre de bande ν^{gaz} , l'intensité intégrée A^{gaz} et quelques constantes de vibration-rotation de ces molécules. Nous avons mesuré ces mêmes grandeurs pour les bandes ν_1 , $2\nu_1$ et $3\nu_1$ de CDCl_3 à l'aide du spectromètre de type PFUND fonctionnant dans les ordres 1, 2 et 3.

Pour l'étude de la phase LIQUIDE nous utilisons le spectromètre de type PFUND, dont la largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil est petite devant la largeur à mi-hauteur 2γ des bandes. Le spectromètre enregistre alors sensiblement le profil vrai de la bande.

Nous avons déterminé pour les bandes ν_1 et $2\nu_1$ des haloformes CHCl_3 et CHBr_3 en solution dans les solvants CCl_4 , C_2Cl_4 , CS_2 et CCl_3Br les quantités ν^{solution} et A^{solution} . Des mesures analogues pour les bandes ν_1 , $2\nu_1$ et $3\nu_1$ de CDCl_3 en solution dans CCl_4 , C_2Cl_4 et CCl_3Br ont également été effectuées.

Nous avons ensuite vérifié systématiquement quelques théories relatives aux effets de solvant. Le déplacement de fréquence harmonique $\Delta\omega$ est considéré en fonction des théories statiques de BUCKINGHAM et PULLIN. L'effet des interactions moléculaires sur les intensités des bandes d'absorption est interprété à l'aide des théories de BUCKINGHAM.

L'ensemble des calculs que nous avons été amenés à effectuer, nous a permis de mettre l'accent sur un certain nombre de difficultés et d'ambiguïtés. Une première ambiguïté tient au fait que l'on assimile la molécule d'haloforme à un dipôle fictif oscillant et dans ce cas la valeur du moment dipolaire à prendre en considération est mal définie. Rien ne permet d'affirmer que le fait d'introduire dans les calculs le moment de la liaison CH (ce qui revient à négliger d'éventuel effet d'écran du groupe CX_3) soit une approximation suffisante.

Une difficulté supplémentaire réside dans le choix du rayon de la cavité dans le modèle d'ONSAGER, modèle que nous avons adopté. Cette difficulté n'a pas encore trouvé de solution satisfaisante. Nous

sommes en effet souvent conduits, pour rendre compte des effets observés, à considérer des rayons de cavité de même ordre que les dimensions moléculaires.

Par ailleurs, l'explicitation des différents potentiels d'interaction intervenant en solution nous a amenés à effectuer le calcul des différentes dérivées $(\partial^J \mu / \partial q^J)_e$ pour la molécule à l'état gazeux, ce qui n'avait pas été fait auparavant. Un calcul analogue a été réalisé pour la molécule en solution.

D'après le profil de la bande d'absorption ν_1 des haloformes CHCl_3 et CHBr_3 à l'état gazeux et en solution dans CCl_4 et CS_2 , nous avons déterminé la fonction de corrélation temporelle du moment dipolaire de transition. Il résulte des calculs que les molécules de soluté peuvent effectuer un mouvement de rotation plus facilement en solution CCl_4 qu'en solution CS_2 .

Il serait souhaitable, ce que nous comptons faire par la suite, d'aborder une étude analogue à celle effectuée sur les haloformes, sur les molécules diatomiques. On se trouverait alors dans le cas plus simple où un nombre moindre d'hypothèses simplificatrices seraient nécessaires pour interpréter les effets de solvant en spectroscopie infrarouge.

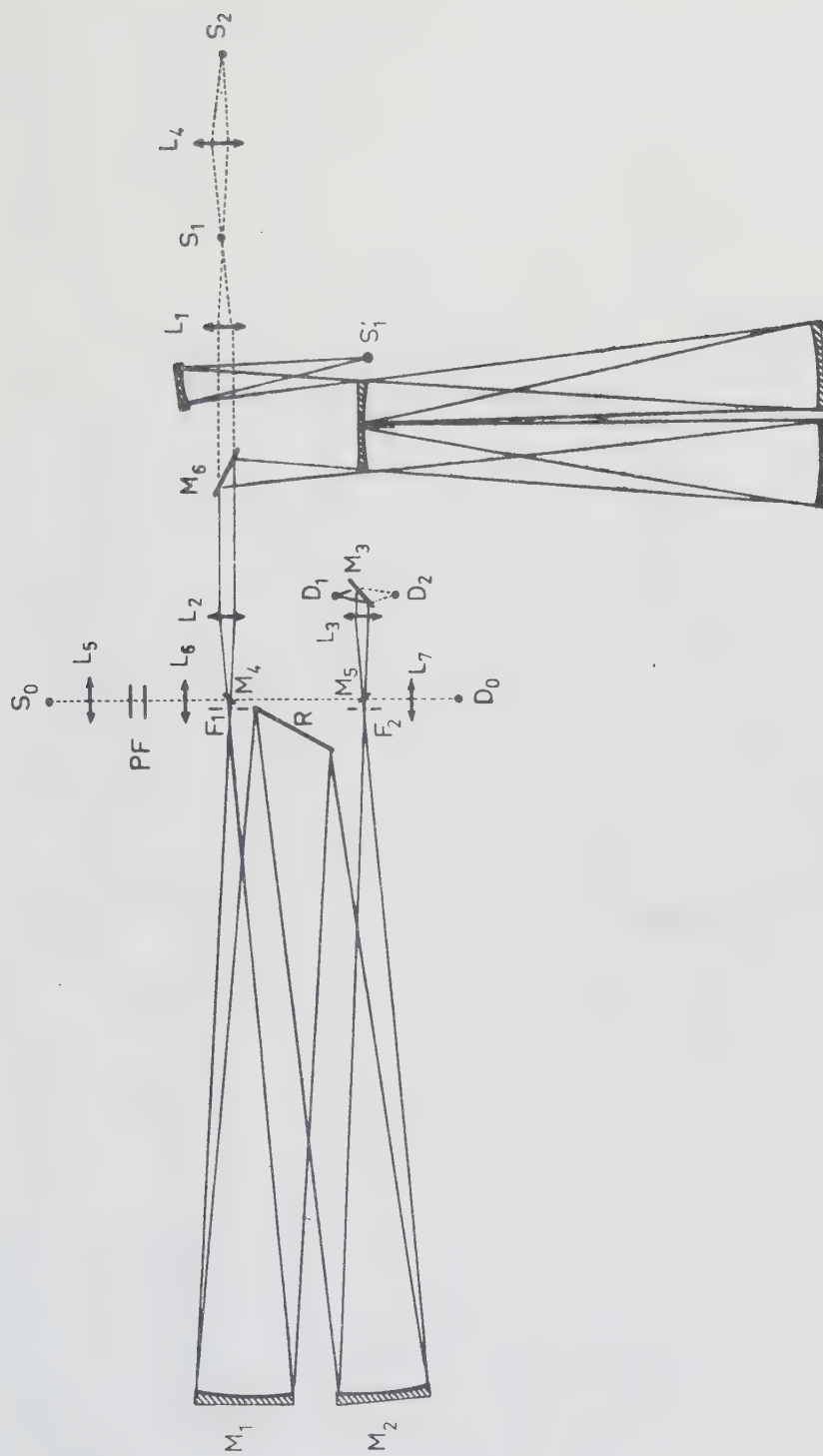


FIG. 1 - MONTAGE DE CZERNY

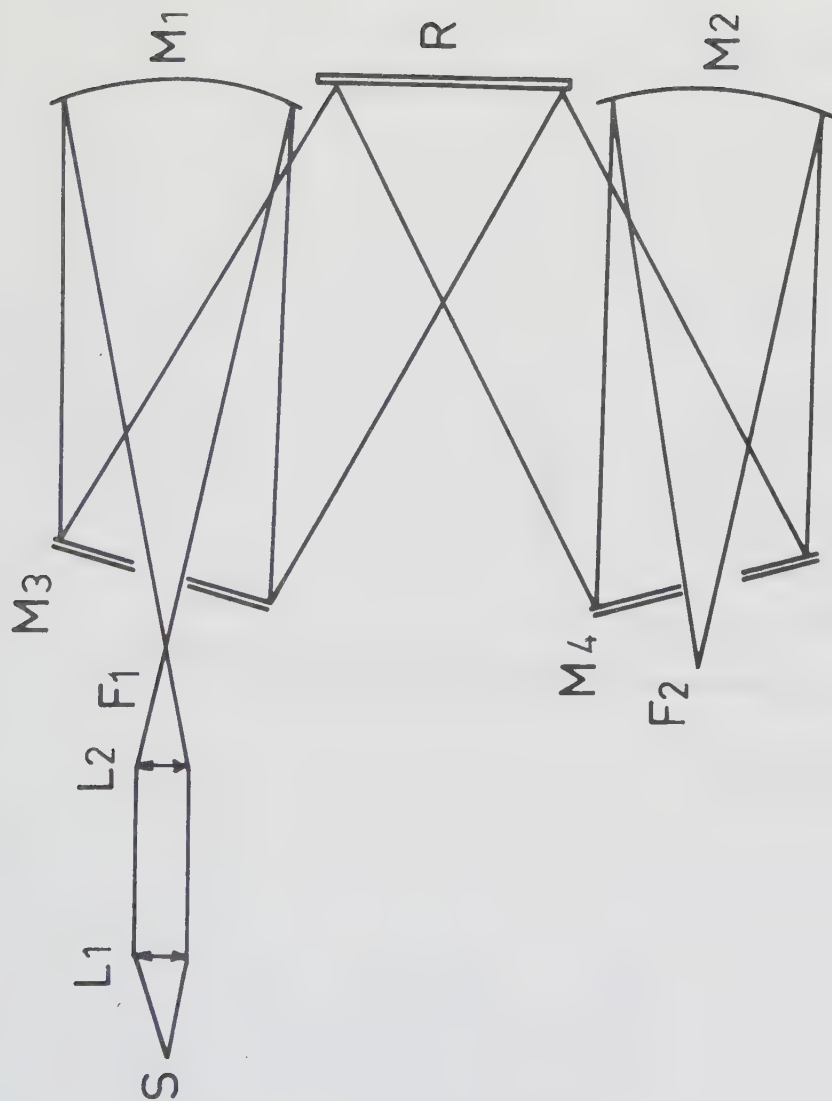


FIGURE 2 - MONTAGE DE PFUND

FIGURE 3 -

RAIE D'EMISSION DU MERCURE I98

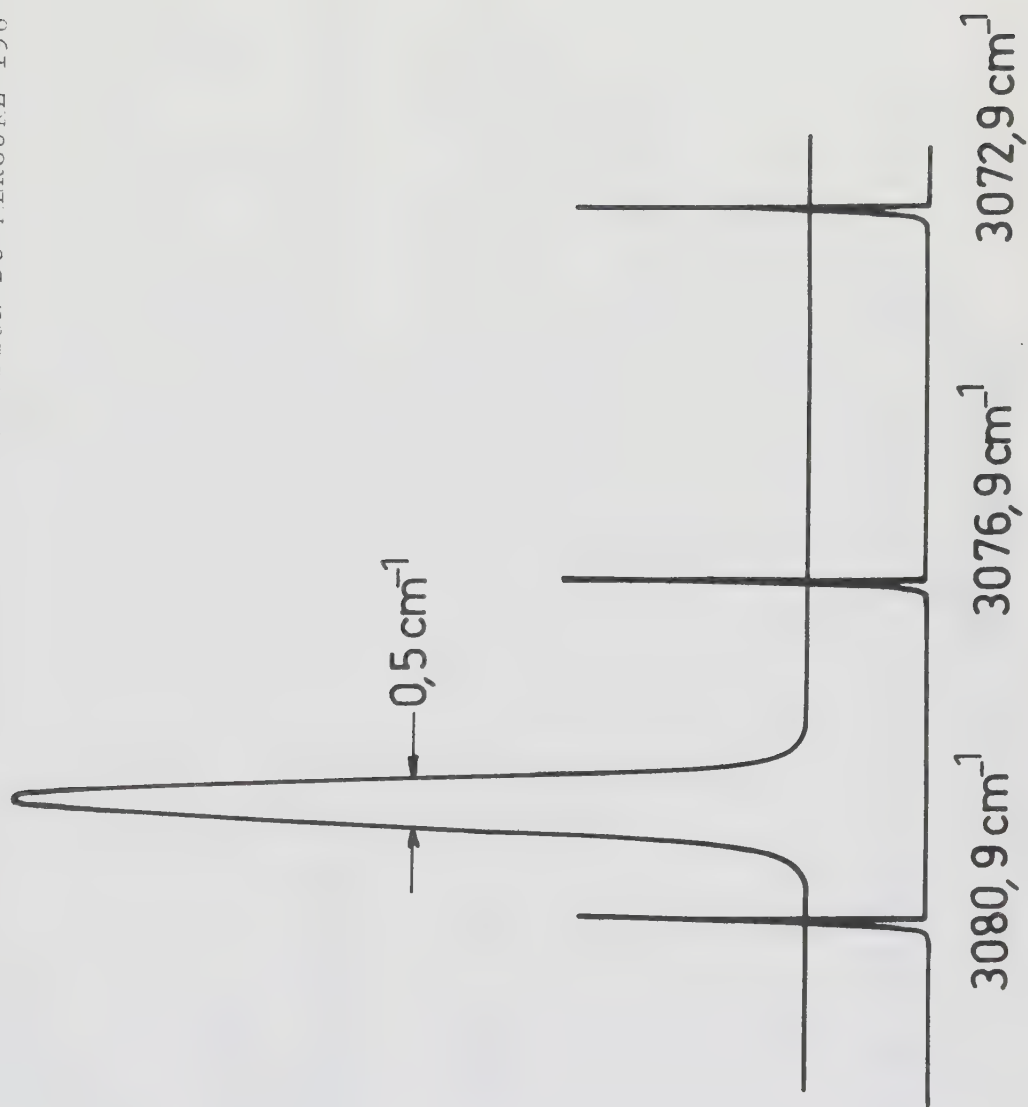
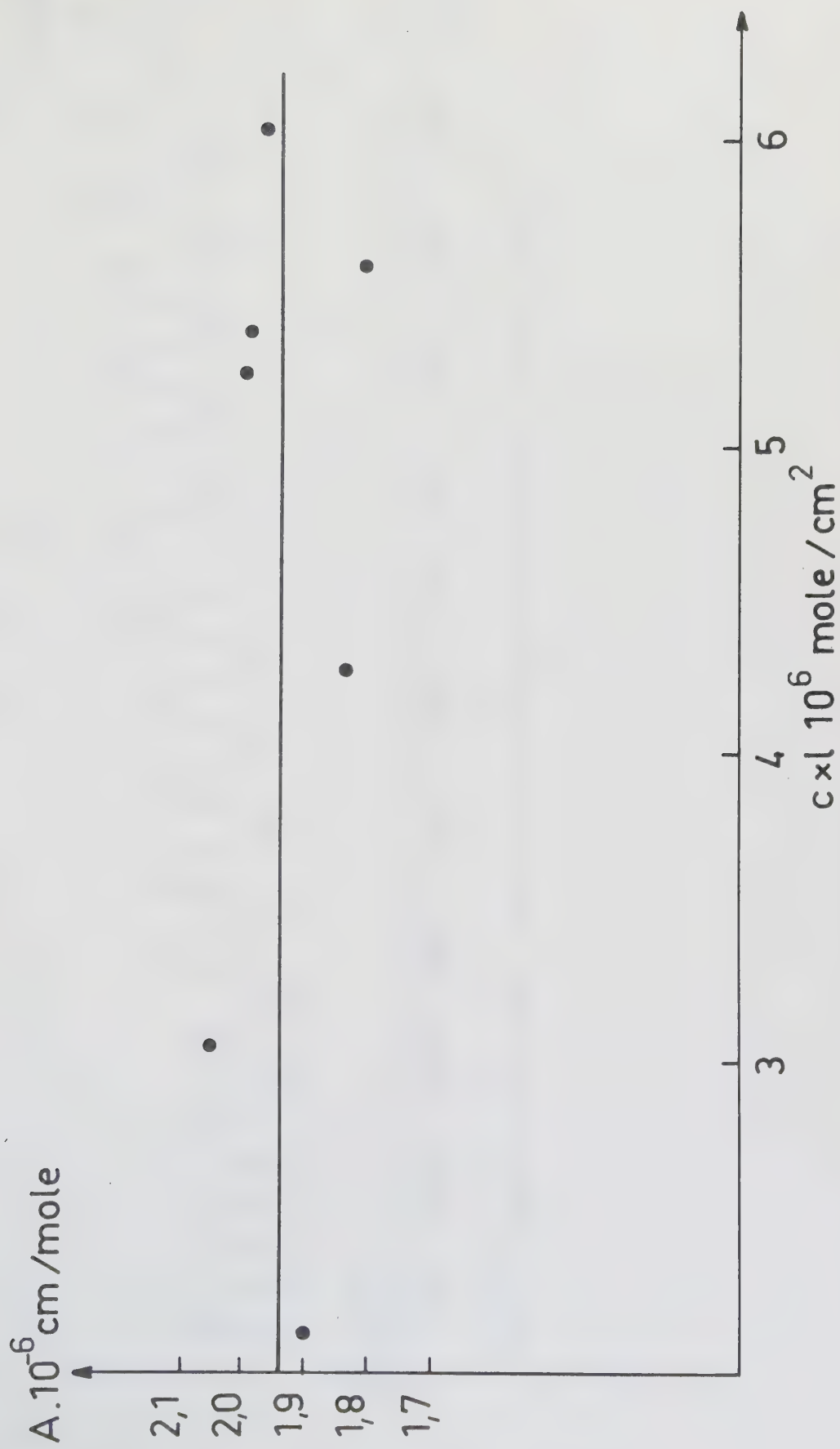


FIGURE 4 - BANDE ν_1 de CHCl_3 EN SOLUTION DANS CCl_4



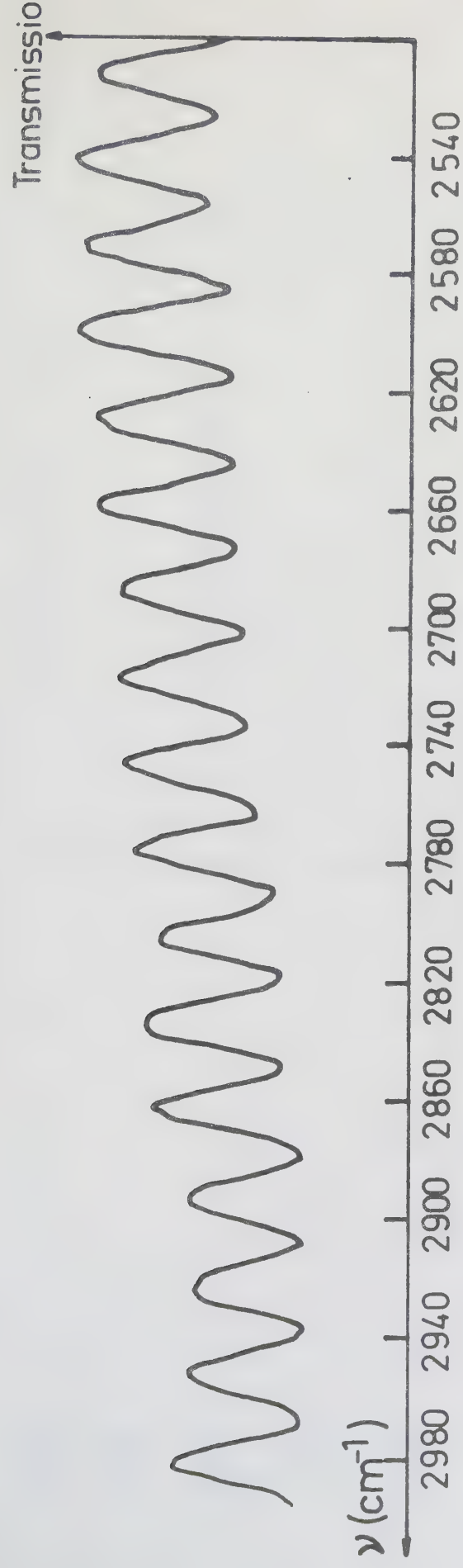


Fig.5.-Spectre cannele fourni par un étalon Perot-Fabry rempli de C_2Cl_4 .

Fig. 6

Bande $2\nu_1$ de CDCl_3

Courbe $k(\nu) l = f(\nu)$

Longueur du parcours: 25cm

Pression

: 125 Torr.

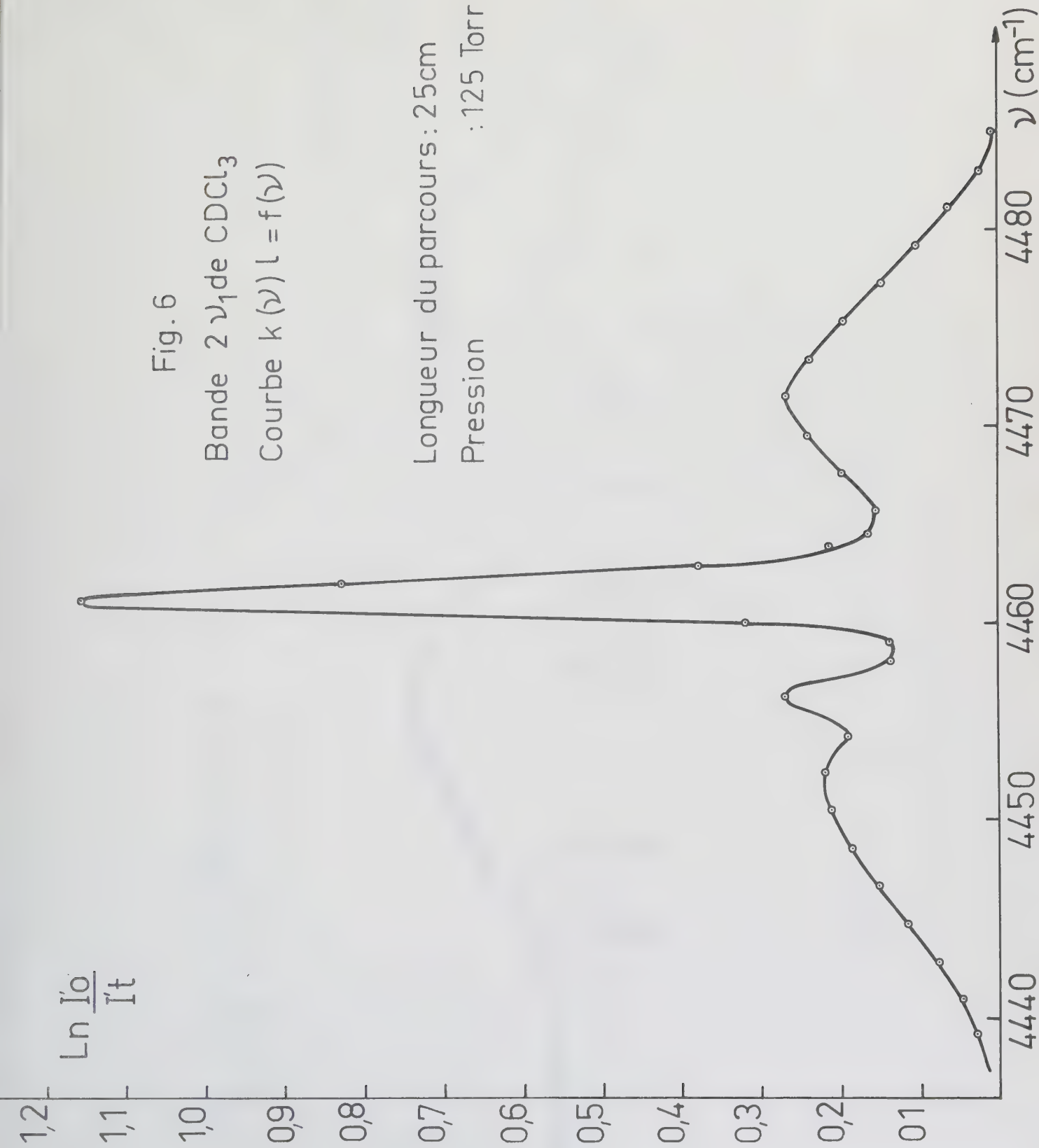
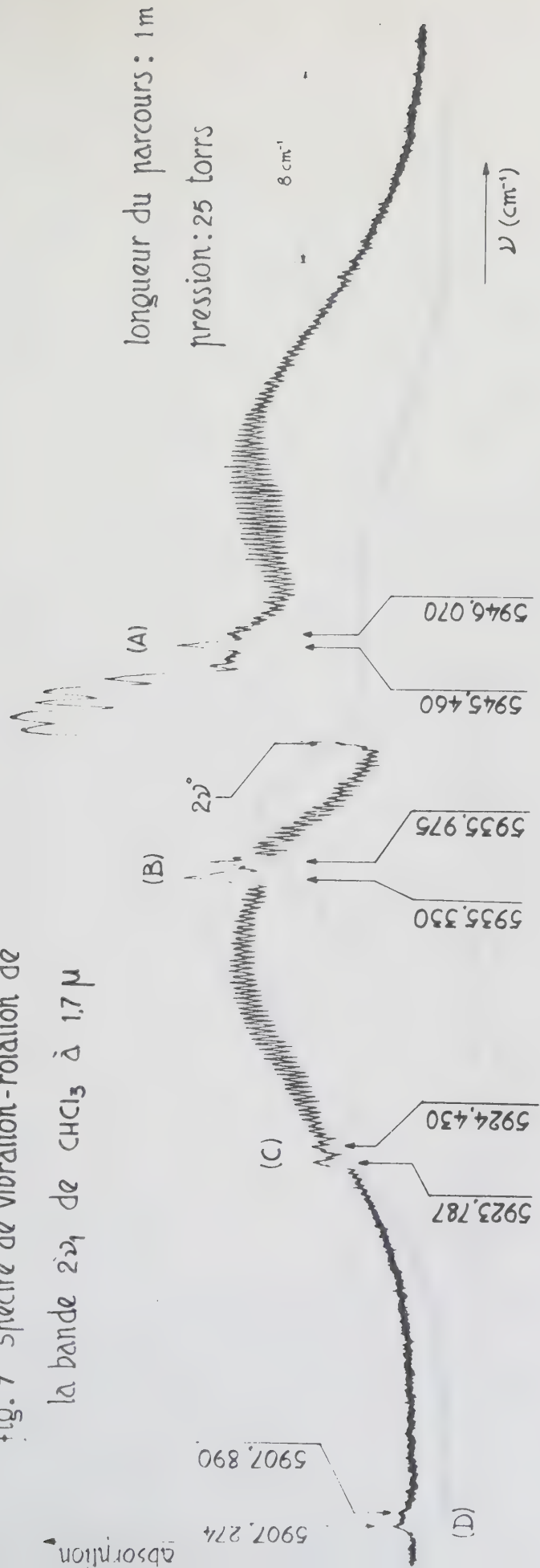


fig. 7 spectre de vibration-rotation de
la bande $2\nu_2$ de CHCl_3 à $1.7\ \mu$



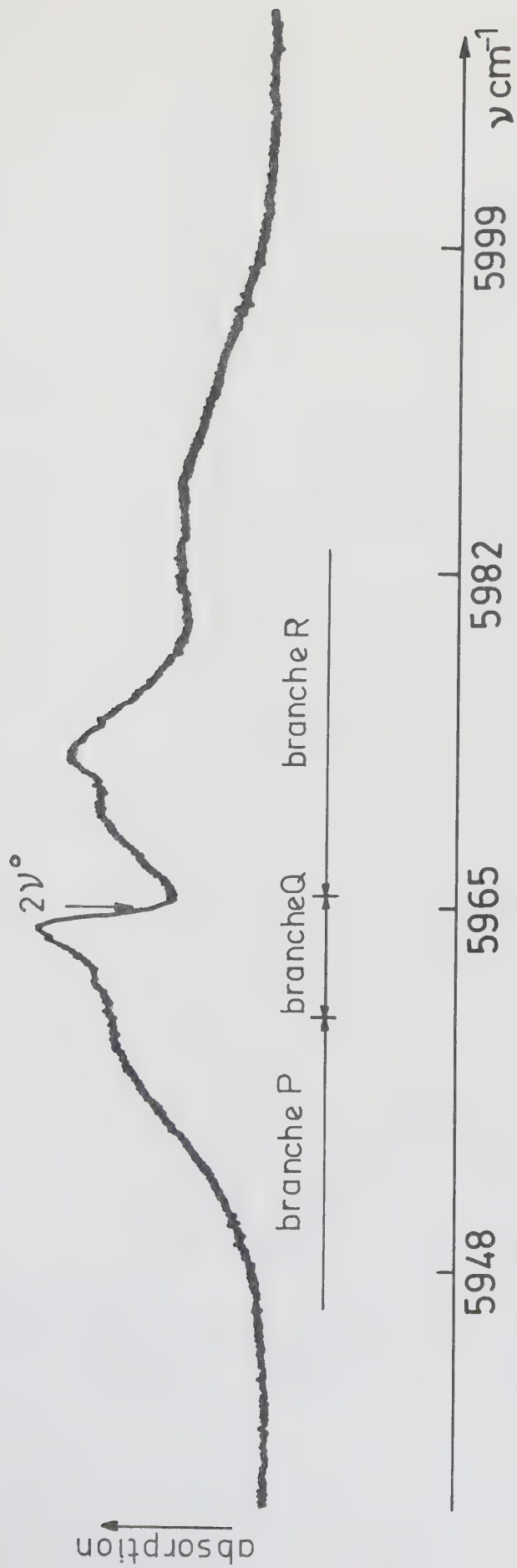
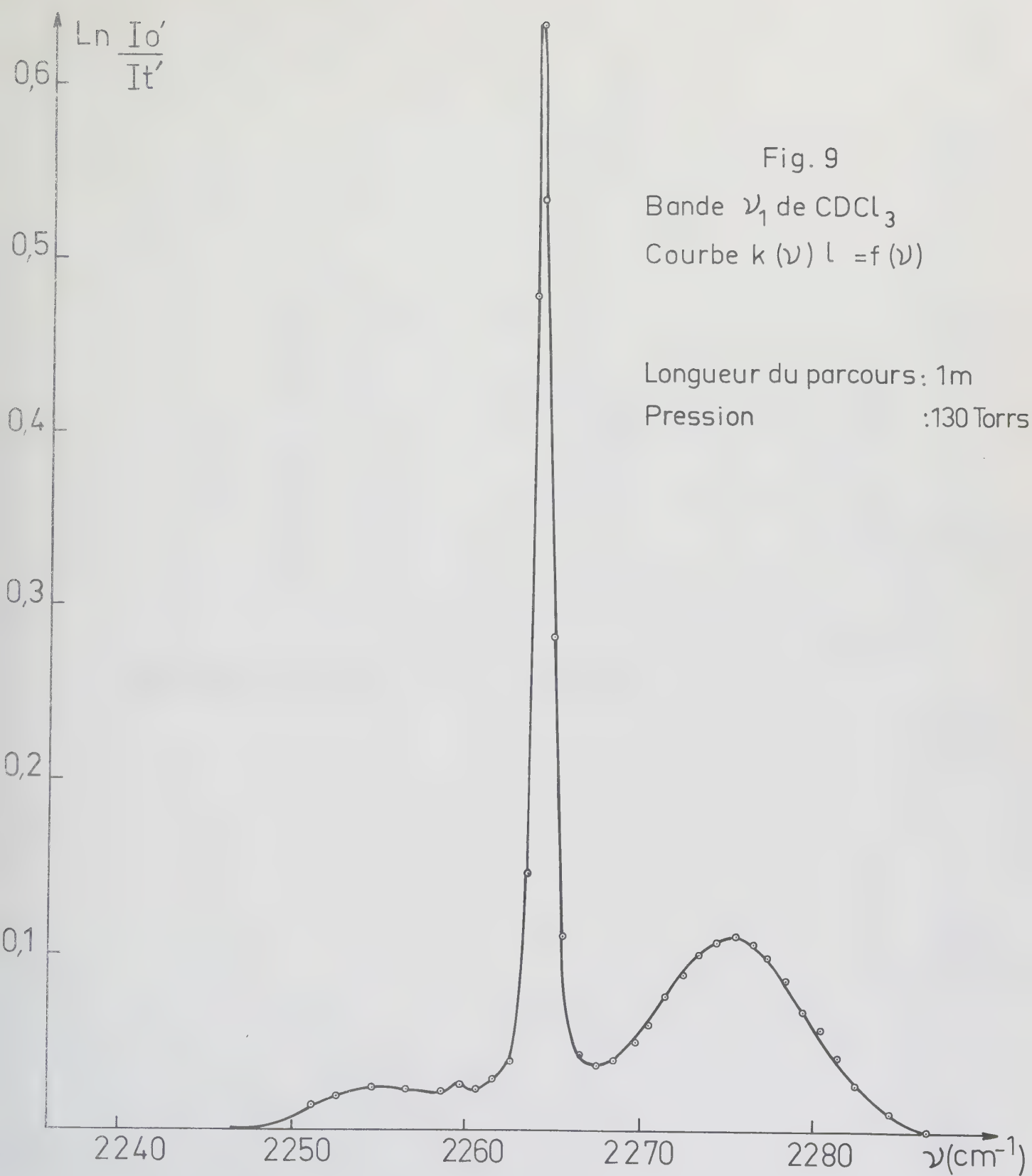
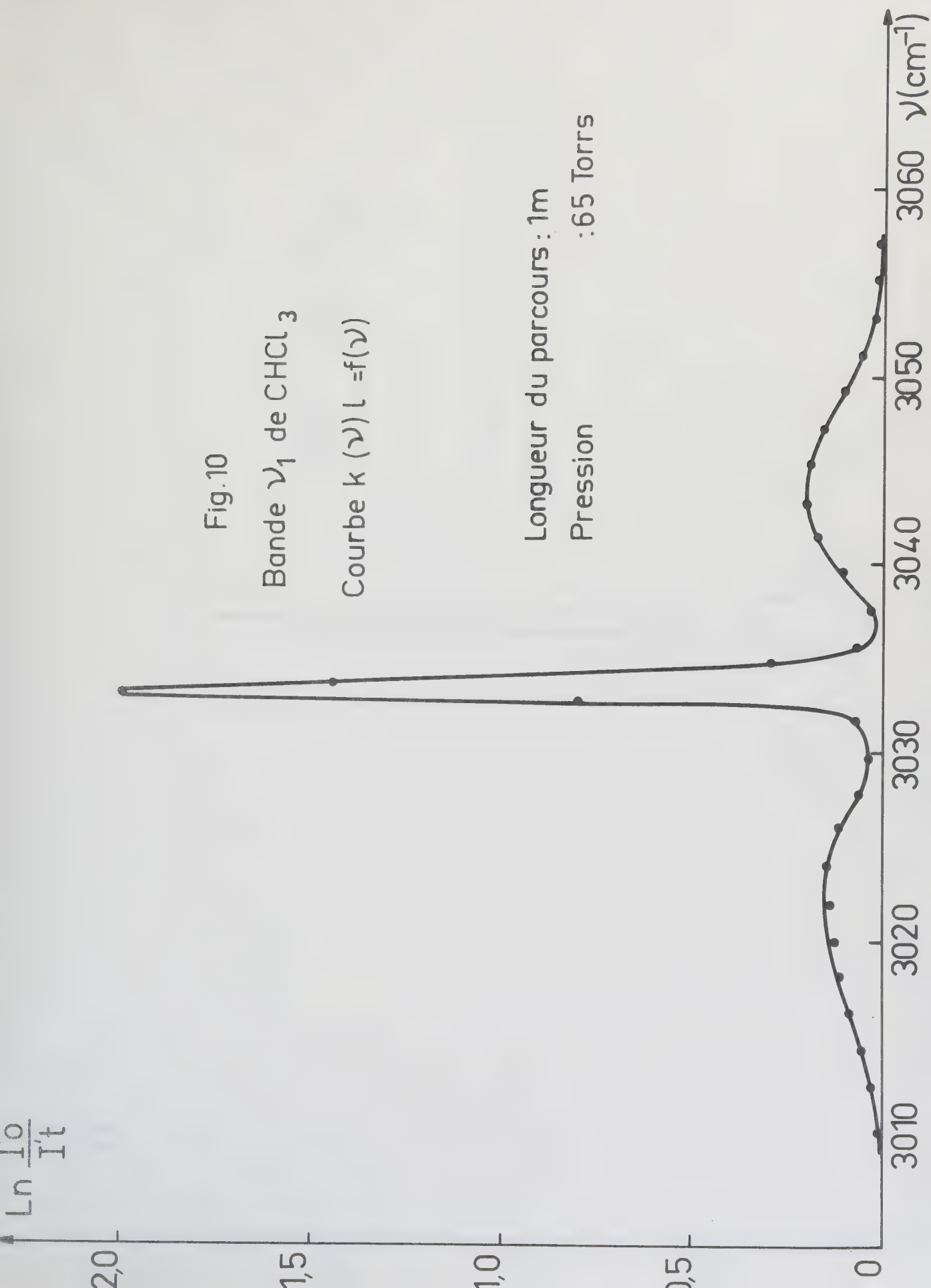
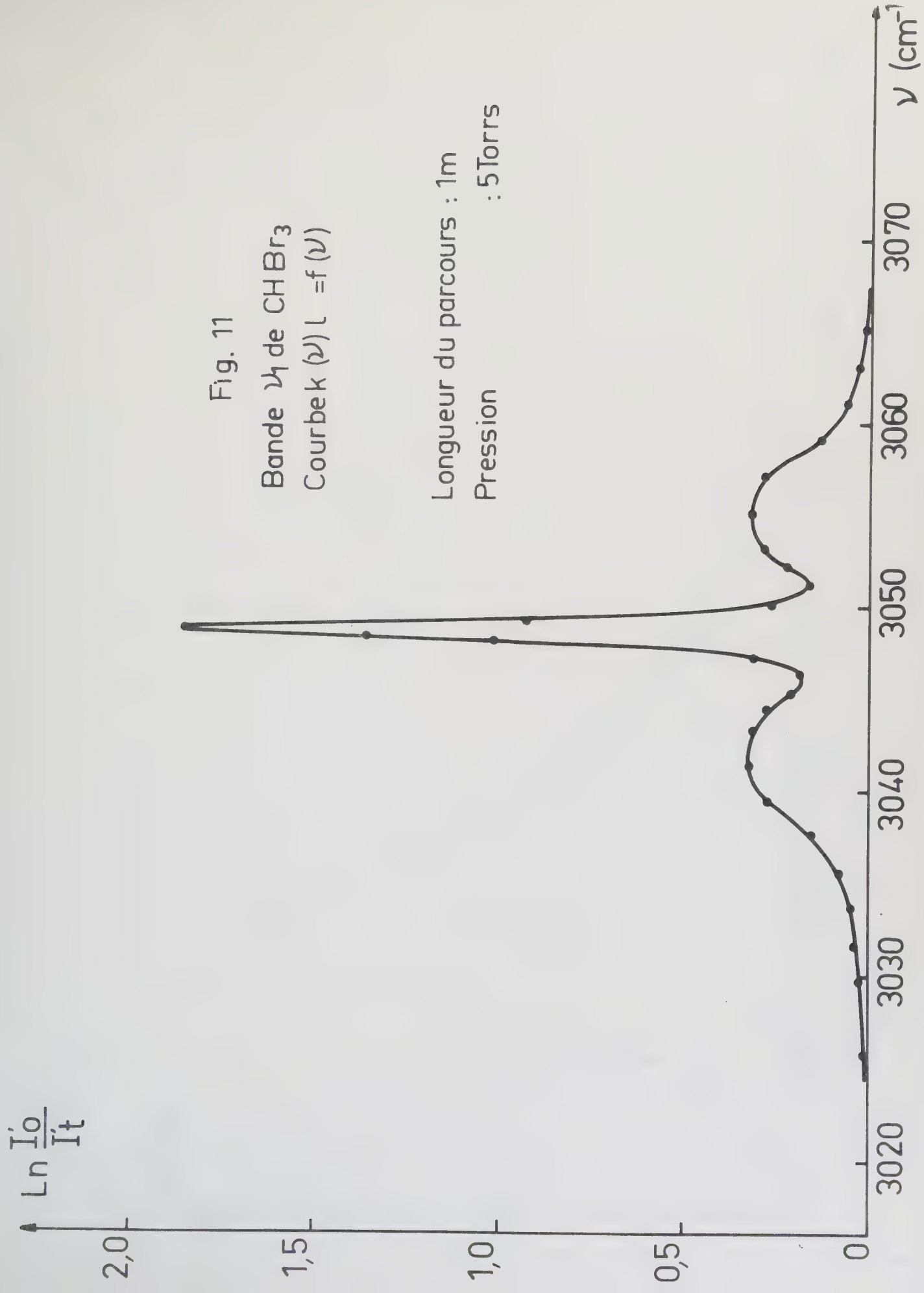


FIGURE 8 - SPECTRE DE VIBRATION-ROTATION DE LA BANDE $2\nu_1$
DE CFBr_3 à $1,7 \mu$







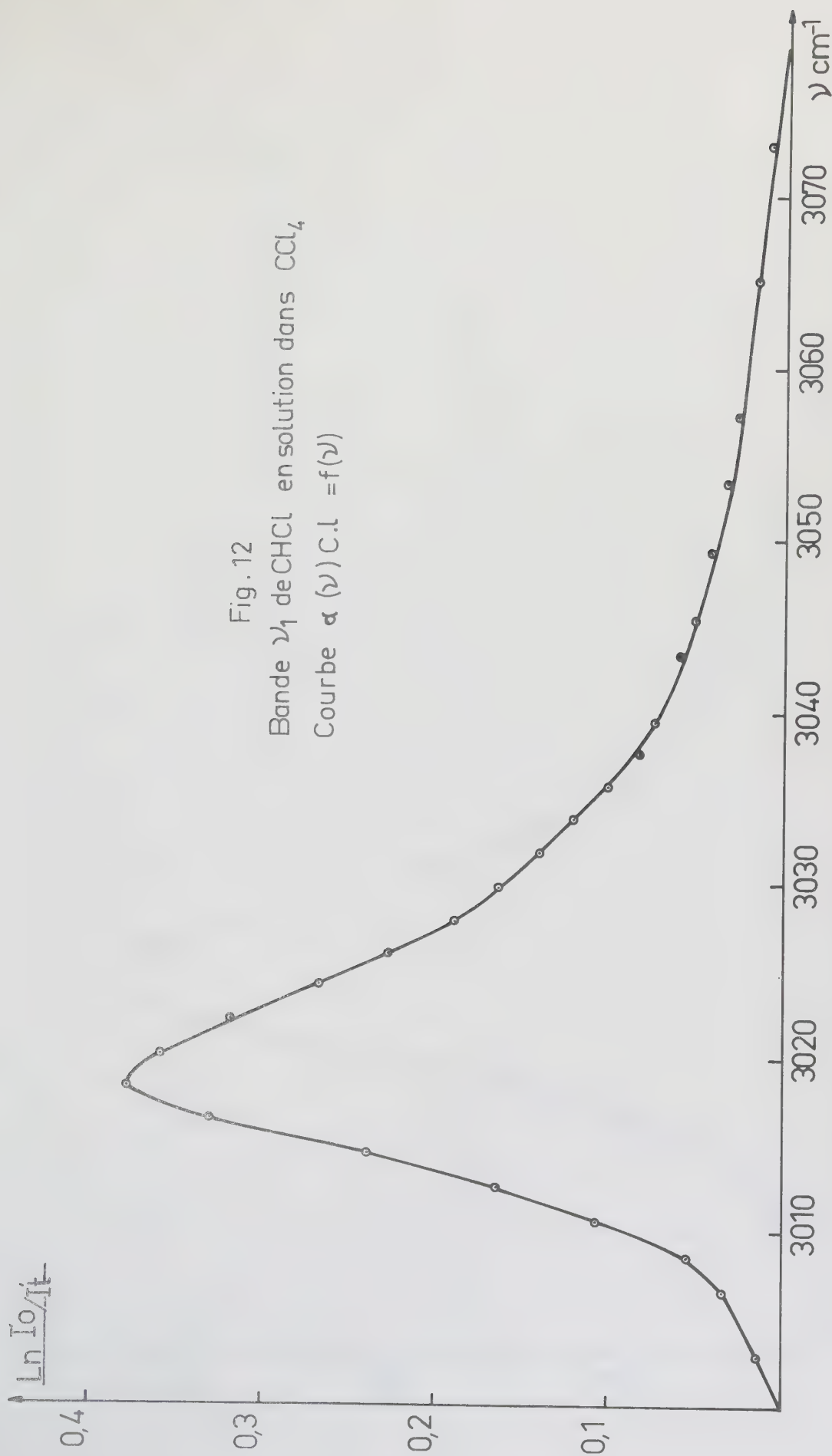
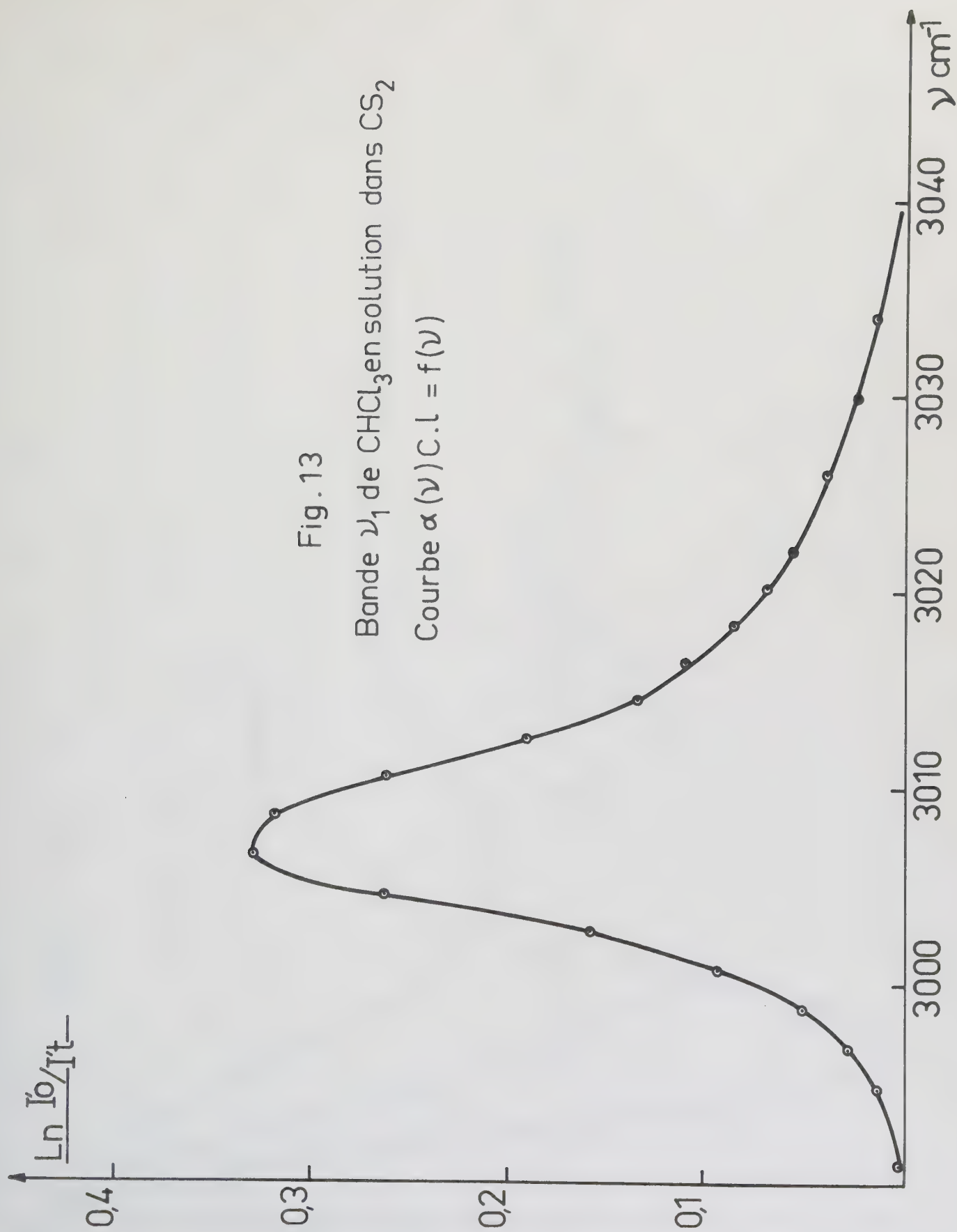


Fig. 12
 Bande ν_1 de CHCl en solution dans CCl_4
 Courbe $\alpha(\nu) \text{ C.I.} = f(\nu)$



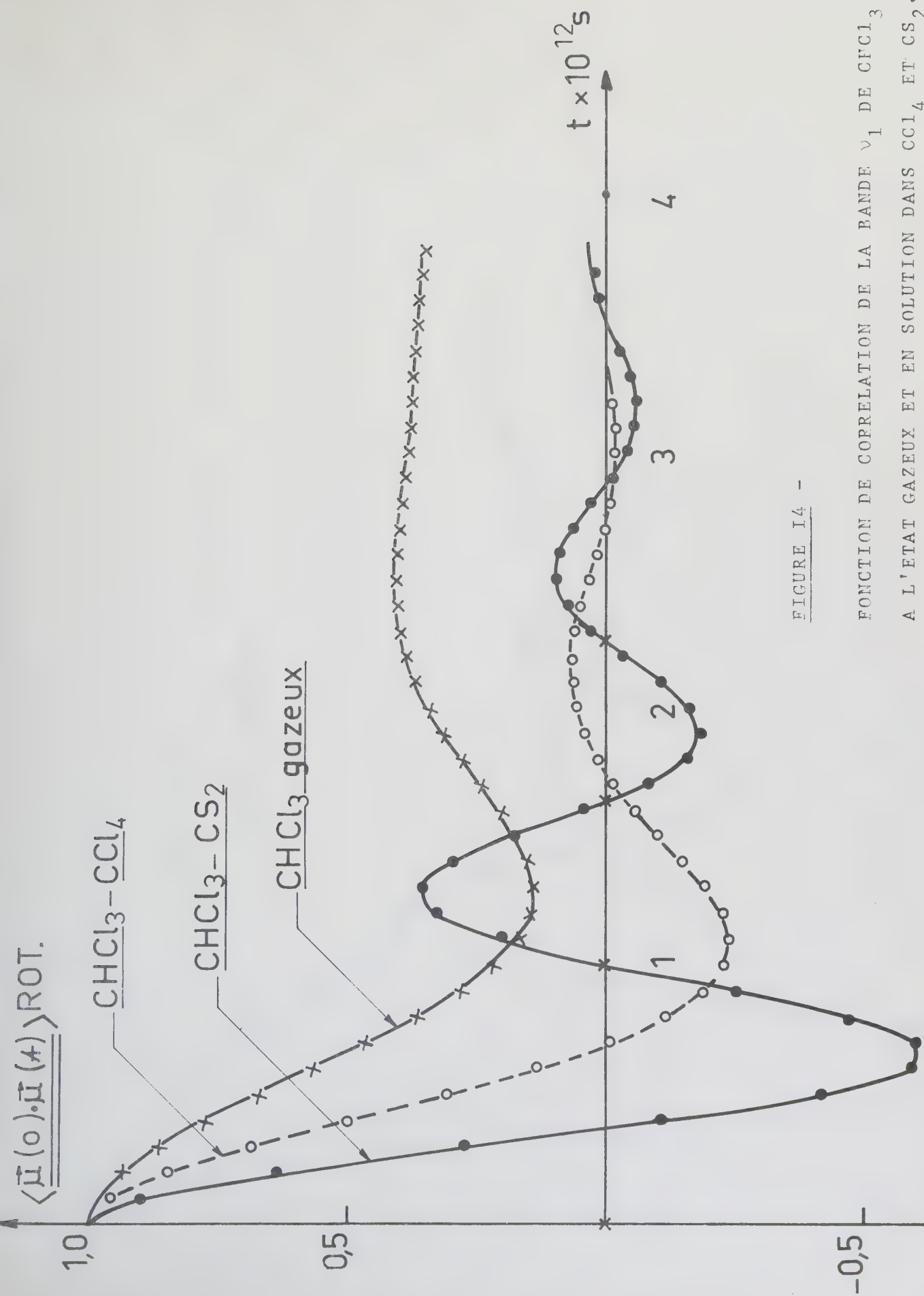


FIGURE I4 -

FONCTION DE CORRELATION DE LA BANDE ν_1 DE CHCl_3
 A L'ETAT GAZEUX ET EN SOLUTION DANS CCl_4 ET CS_2 .

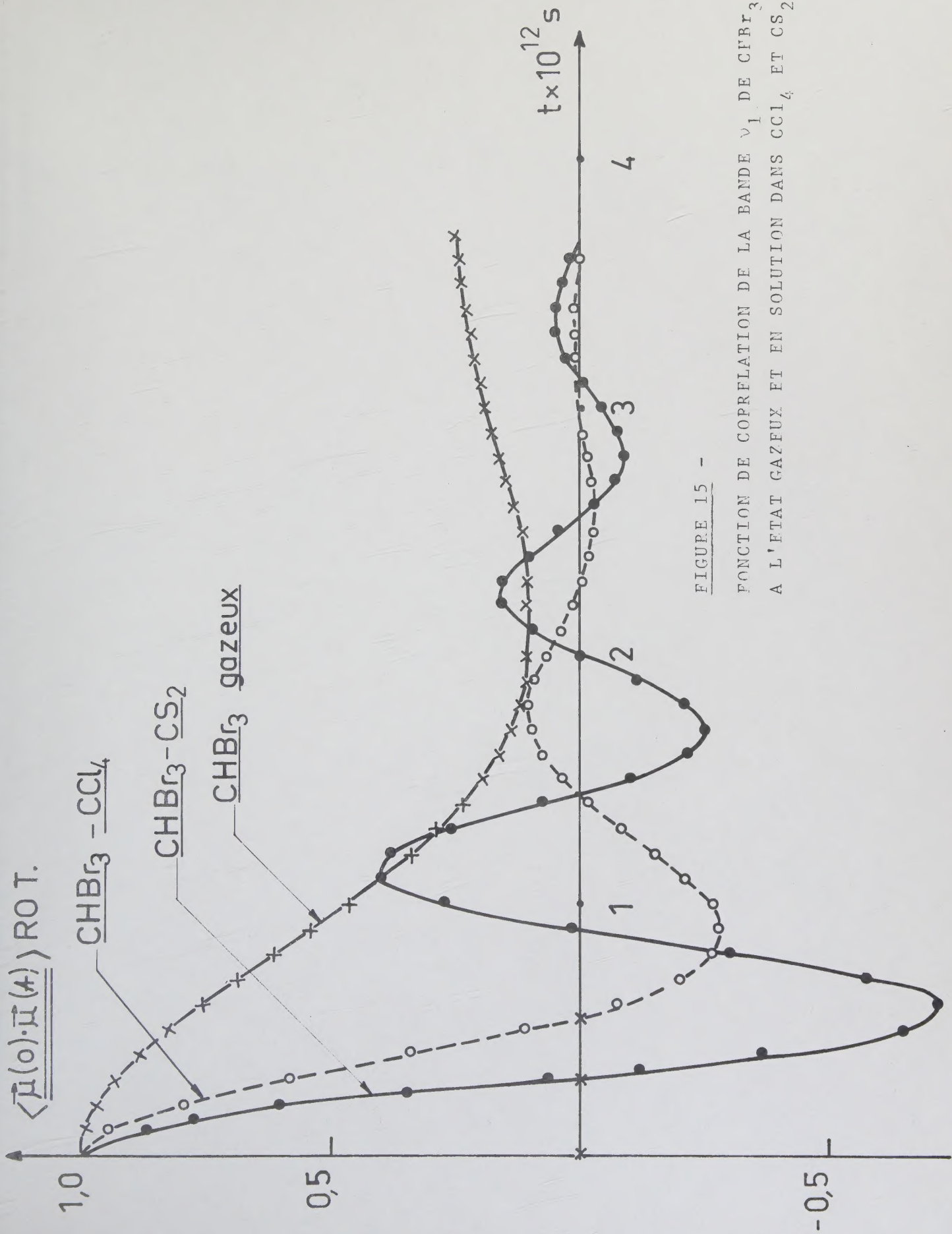


FIGURE 15 -

FONCTION DE CORRELATION DE LA BANDE ν_1 DE CHBr_3
 A L'ETAT GAZEUX ET EN SOLUTION DANS CCl_4 ET CS_2 .

Вспомогательная кривая для построения кривой $\sigma_{\text{ср}}(A) \cdot \Pi(0) \cdot \Pi$ по формуле (1) и (2) с помощью метода наименьших квадратов.

Рис. 10

